Bolley's Technologie. 27. (Bd. II. 1. 3.)

Handbuch
der
chemischen Technologie.

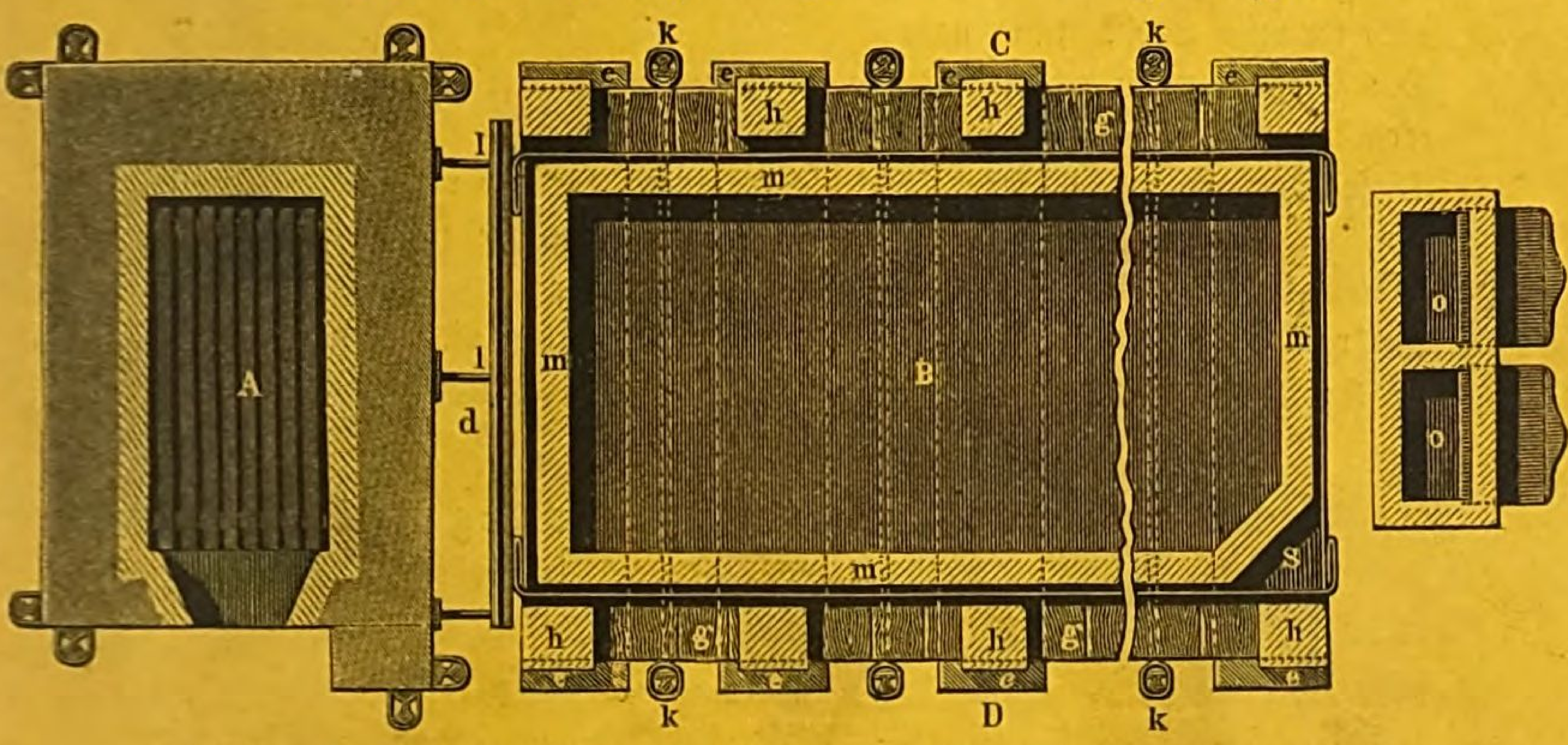
In Verbindung
mit mehren Gelehrten und Technikern bearbeitet, und herausgegeben von
Dr. P. Bolley,
weil. Professor der technischen Chemie am Schweizerischen Polytechnikum in Zürich.
Nach dem Tode des Herausgebers fortgesetzt
von
Dr. K. Birnbaum,
Professor der Chemie am Polytechnikum in Carlsruhe.

Acht Bände, die meisten in mehre Gruppen zerfallend.

Zweiten Bandes erste Gruppe:

Die Technologie der chemischen Producte,
welche durch
Großbetrieb aus unorganischen Materialien gewonnen werden.

Von
Dr. **Philipp Schwarzenberg** und Dr. **Georg Lunge.**



Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen.

Dritte Lieferung.

Braunschweig,
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.
1879.

Ankündigung.

Dieses Werk hat seit Jahren die Thätigkeit des Herrn Herausgebers, der Herren Mitarbeiter und des Verlegers lebhaft in Anspruch genommen. Es darf dem technischen Publikum nach Plan, Ausführung der Bearbeitung, Ausstattung und Preis empfohlen werden.

Es ist bei dem raschen Vorschreiten der chemischen Technologie ein entschiedenes Bedürfniß geworden, das zerstreute reichhaltige Material, welches die technische Literatur in den letzteren Jahren lieferte, zu sammeln, zu sichten und das Brauchbare übersichtlich zu ordnen. Nur der geringere Theil der Thatsachen, durch welche sich der Umschwung in den Gewerben kund giebt, findet sich ohne Entstellung in technischen Zeitschriften, und was verschwiegen, was zu viel gesagt ist, läßt sich nur durch eigene Beobachtung oder persönliche Beziehung zu kundigen Praktikern herausfinden.

Es stellt sich das vorliegende Werk folgende Aufgaben durch die angegebenen Mittel:

1. Klare und vollständige Darlegung des heutigen Zustandes sämmtlicher auf Chemie gegründeten Gewerbe;
2. Nur durch Theilung des umfangreichen Stoffes unter verschiedene Bearbeiter kann mit Zuversicht der Aufgabe genügt werden, sich der Praxis so nahe als möglich anzuschließen. Sämmtliche Mitarbeiter stehen der Materie der von ihnen übernommenen Abtheilungen des Werkes entweder durch Praxis oder specielle Beobachtung nahe;
3. Das Werk wird in acht Bänden, von denen die Mehrzahl in einzelne Gruppen zerfällt, erscheinen;
4. Diese Gruppen sollen, mindestens die größeren, für sich verkäuflich sein und so dem technischen Publikum das jede einzelne Industrie zunächst interessirende Material thunlichst leicht zugängig gemacht werden;
5. Die rasche Erscheinung ist durch das Zusammenwirken vieler und ausgezeichneter Kräfte gesichert.

Friedrich Vieweg und Sohn.

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

Handbuch

der

chemischen Technologie.

In Verbindung
mit
mehren Gelehrten und Technikern bearbeitet,
und herausgegeben
von

Dr. P. Bolley,
weil. Professor der technischen Chemie am Schweizerischen Polytechnikum in Zürich.

Nach dem Tode des Herausgebers fortgesetzt
von

Dr. K. Birnbaum,
Professor der Chemie am Polytechnikum in Carlsruhe.

Acht Bände,
die meisten in mehre Gruppen zerfallend.

Zweiten Bandes erste Gruppe:

Die Technologie der chemischen Producte,

welche durch
Großbetrieb aus unorganischen Materialien gewonnen werden.

Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen.

Braunschweig,
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.
1879.

Handbuch

der

Soda-Industrie

und

ihrer Nebenzweige

für

Theorie und Praxis.

Von

Dr. Georg Lunge,

Professor der technischen Chemie am eidgenössischen Polytechnikum zu Zürich.

In zwei Bänden.

Erster Band.

Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen.

Braunschweig,

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

1879.

Vorwort.

Das Handbuch der Soda-Industrie und ihrer Nebenzweige, welches ich hiermit dem Publicum übergebe, verfolgt einen mehrfachen Zweck. Einmal soll es sämmtliche in dieser Industrie vorkommende Körper, die Gewinnungsart derselben und die dabei zur Hülfe zugezogenen Processe nach den neuesten Daten wissenschaftlich beschreiben und den Leser der Mühe überheben, das hier gesammelte Material selbst zusammenzutragen. Zweitens werden die Fabrikationsprocesse von technischer und theoretischer Seite ausführlich beschrieben, und somit dem Studium der chemischen Technologie in dieser Beziehung eine Handhabe dargeboten. Drittens aber soll auch der erfahrene praktische Fabrikant in diesem Buche einen zuverlässigen und möglichst vollständigen Bericht über sämmtliche dem Verfasser zugänglich gewordene Einzelnheiten der Apparate und Verfahren finden, und daraus ersehen können, was außerhalb des Kreises seiner eigenen Erfahrung in dem vorliegenden Gebiete geschehen ist.

Um diese Zielpunkte, namentlich den letzten derselben, auch nur annähernd zu erreichen, bedurfte es einer monographischen Behandlung dieses Gegenstandes von weitaus größerem Umfange, als es bisher je versucht worden ist. Schon die vollständige Berücksichtigung der bisher hierüber angesammelten Literatur beansprucht einen erheblichen Raum; aber bei weitem mehr wird durch die getreue Wiedergabe der Erfahrungen und Beobachtungen eingenommen, welche der Verfasser während vieljähriger praktischer Thätigkeit in diesem Gebiete gewonnen hat, und deren rückhaltlose Benutzung ihm in seiner jetzigen Stellung als Lehrer an einer technischen Hochschule durchaus freisteht. Zwar ist die eigene praktische Erfahrung des Verfassers auf eine Fabrik im

Norden Englands beschränkt gewesen; aber die unaufhörliche Berührung mit der großen Zahl der Nachbarfabriken und häufige Besuche in dem andern großen Sodafabrikations-Districte Englands, dem von Lancashire, sowie neuerdings umfangreiche Studienreisen nach Deutschland, Oesterreich, Frankreich und zuletzt wieder nach England setzen ihn in den Stand, die Fabrikationsart sämmtlicher europäischer Culturvölker auf diesem Gebiete getreu schildern zu können. Dem Plane des Werkes entsprechend mußten die Beschreibungen ausführlich genug gegeben werden, um dem Praktiker von wirklichem Nutzen zu sein, und mußten von einer erheblichen Anzahl von genauen Constructionszeichnungen begleitet werden, welche freilich der Verlags-Buchhandlung bedeutende Opfer auferlegt haben, deren großen Werth aber jeder Schwefelsäure- oder Sodafabrikant ohne weiteres einsehen wird. Sie sind meist hinreichend detaillirt, um ihn in den Stand zu setzen, direct danach zu operiren resp. zu bauen, oder wenigstens daraus Einzelnes für seine Apparate und Verfahren zu adoptiren, was ihm gerade paßt. Die Zeichnungen, wo ihr Ursprung nicht besonders angegeben ist, sind eine Wiedergabe von in großen und guten Fabriken durch lange Praxis bewährten Apparaten, Oefen u. dergl. Eine Anzahl der wichtigsten derselben verdanke ich dem überaus freundlichen Entgegenkommen des Herrn Generaldirector Schaffner in Außig, wie an den betreffenden Orten bemerkt worden ist. Ich benutze diese Gelegenheit, ihm öffentlich meinen Dank hierfür und für seinen sonstigen werthvollen Beistand bei meinem Werke zu leisten, und dehne dies zugleich auf die anderen Herren aus, welche mich mit Mittheilungen unterstützt haben, u. A. die Herren Benker (aus Rouen), Brock (aus Widnes), Clemm (aus Mannheim), Hasenclever (aus Aachen), Hewitt (aus Radcliffe), Honigmann (aus Aachen), Mond (aus Northwich), Naville (aus Genf), Pauli (aus Mannheim), Scheurer-Kestner (aus Thann), J. C. Stevenson (aus South-Shields), Weldon (aus London) u. a. m.

Vor Allem gebührt auch mein Dank Herrn Dr. Ph. Schwarzenberg in Florenz, welcher bekanntlich schon einen bedeutenden Theil des vorliegenden Gegenstandes beschrieben hat (in dem 3. Heft der „Producte, welche durch Großbetrieb aus anorganischen Materialien gewonnen werden"). Da er durch anderweitige Beschäftigungen außer Stand gesetzt ist, sein Werk weiter fortzuführen, so hat er nicht nur darein gewilligt, daß vorliegendes Werk an die Stelle des seinigen trete, sondern hat mir auch das schon theilweise vorhandene Manuscript für die Fortsetzung zugestellt. Zwar habe ich bei dem gänzlich veränderten Plane dieses Werkes aus seinem Manuscriptentwurfe nur einige wenige Notizen entnehmen können, welche an ihrem Orte als solche angeführt

sind; aber die Selbstlosigkeit des Herrn Dr. Schwarzenberg verdient darum nicht minder meine vollste öffentliche Anerkennung. Aus dem schon gedruckt vorhandenen Theile seines Werkes, den größeren Theil der Schwefelsäurefabrikation umfassend, habe ich bedeutende Partien ausgezogen, wie man im Texte des Buches bemerkt finden wird.

Es bedarf keiner Entschuldigung, daß in diesem Buche nicht nur eine einzige Methode ausführlich geschildert ist, welche der Verfasser etwa für die beste halten möchte, sondern daß vielmehr sämmtliche ihm bekannt gewordene Methoden mehr oder weniger ausführlich angeführt sind, ebenso wie die in der Literatur schon früher veröffentlichten. Die während des Druckes hinzukommenden Neuigkeiten sollen am Schlusse des Werkes in einem Anhange zusammengestellt werden. Der Verfasser durfte sich nicht anmaßen, seine eigenen Ansichten als maßgebend hinzustellen und alles Andere auszuschließen, und dies wäre um so unpassender gewesen, als unter verschiedenen Verhältnissen ganz verschiedene Apparate und Verfahren nicht nur statthaft, sondern geradezu geboten sein können. Selbst die, freilich gekürzte, Beschreibung und Zeichnung von entschieden Veraltetem hat er nicht unterlassen zu dürfen geglaubt; denn sehr häufig findet sich in solchem eine Anregung zur Modification neuerer Einrichtungen, und man lernt zum mindestens deren Vervollkommnungen dadurch richtig würdigen. Aber der Verfasser glaubt bei dieser, auf den ersten Blick vielleicht zu buntscheckig und verwirrend erscheinenden, Vollständigkeit doch einen Vorzug vor vielen in diesem Gebiete bisher gemachten Leistungen beanspruchen zu können: daß er nämlich nicht sein Material unverarbeitet und kritiklos, oder, was viel schlimmer ist, mit der schiefen Kritik des Stubengelehrten zusammengestellt, sondern es vom Gesichtspunkte der praktischen Erfahrung aus beleuchtet hat. Er hat sich ferner, ebenfalls im Gegensatz zu Früherem, redlich bemüht ausfindig zu machen, was noch wirklich in den besseren Fabriken in Ausübung begriffen und was schon veraltet ist; im letzteren Falle auch, welches die Gründe zu seiner Abschaffung waren. Es ist nicht zu erwarten, daß ihm dieses in jeder Beziehung gelungen ist; manches hier als zweckmäßig Angeführte mag in vielen Fabriken schon durch bessere Einrichtungen ersetzt sein; es wird kaum eine größere Fabrik geben, welche nicht hier und da noch Zweckmäßigeres aufweisen kann, als es in diesem Buche geboten ist; aber der Verfasser glaubt kühn versichern zu können, daß ihm nichts Wesentliches entgangen ist, und daß, bei der großen Mannigfaltigkeit des Dargebotenen, auch der erfahrenste Fabrikant hier noch werthvolle Belehrung schöpfen kann. Ob sich der Verfasser in dieser Ueberzeugung irrt oder nicht, muß der Erfolg erweisen; ohne diese Ueberzeugung aber würde

er nicht den Muth haben, mit seiner schon durch ihren Umfang anspruchsvoll erscheinenden Leistung vor dem Publikum zu erscheinen.

Für die Benutzung dieses Buches seien folgende Bemerkungen gemacht. Dasjenige, was schon veröffentlichten Beschreibungen entnommen ist, findet sich so gut wie durchgängig mit vollständiger Quellenangabe citirt; der Leser ist dadurch in Stand gesetzt, den Verfasser zu controliren, beziehungsweise weitere Belehrung für sich selbst zu suchen. Die (hier in weitem Umfange benutzten) englischen Patente sind fast stets mit dem Datum versehen, so daß der sich dafür Interessirende die Beschreibungen leicht aufsuchen kann. Was nicht mit Quellenangabe citirt ist, beruht auf eigener Erfahrung und Beobachtung des Verfassers, soweit es nicht längst bekanntes Gemeingut ist.

Von den analytischen Methoden sind hier nur diejenigen aufgenommen, welche sich für Gebrauch in Fabriken eignen, diese aber ausführlich beschrieben. Von den Gehalts- und anderen Tabellen sind in der Regel nur die neuesten und zuverlässigsten, diese aber vollständig wiedergegeben. Ein genaues alphabetisches Register am Schlusse des Buches wird seine Benutzung erleichtern.

Da dieses Werk nicht nur zum fortlaufenden Studium des Technologen, Fabrikanten oder Studirenden, sondern namentlich auch zum steten Nachschlagen im praktischen Fabrikgebrauche dienen soll, so kommen in seinem Texte sehr viele Verweisungen auf frühere oder spätere Stellen vor; größere Wiederholungen sind jedoch durchaus vermieden worden.

Sämmtliche Temperaturangaben sind, außer wo es ausdrücklich angegeben ist, als Grade des hunderttheiligen Thermometers zu verstehen. Die Maße und Gewichte sind fast durchaus auf das metrische System zurückgeführt, mit den bekannten Abkürzungen (t = Tonne von 1000 kg; kg = Kilogramm; g = Gramm; mg = Milligramm; m = Meter; cm = Centimeter; mm = Millimeter; cbm = Cubikmeter; ccm = Cubikcentimeter; l = Liter).

Was die Nomenclatur und die Formeln der chemischen Verbindungen betrifft, so mußte unbedingt für das jetzt fast allgemein herrschende und gelehrte System entschieden werden; durch eine dem Buche vorausgeschickte kurze Anleitung ist dafür gesorgt, daß die nur mit den älteren Ansichten Vertrauten die hier gebrauchten Formeln und Namen mit Leichtigkeit werden verstehen können. Uebrigens ist absichtlich nicht die äußerste Consequenz in der, bei uns Deutschen ohnehin gar nicht völlig feststehenden, Nomenclatur durchgeführt, sondern es sind möglichst allgemein bekannte Benennungen vorgezogen

worden. Wir sprechen allerdings in der Regel von Calciumcarbonat, aber bisweilen auch von kohlensaurem Kalk, und wir nennen die Verbindungen CO_2 und SO_2 Kohlensäure und schweflige Säure, statt des den meisten deutschen Chemikern fremdartig klingenden Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd, umsomehr, als die Verbindungen CO_3H_2 und SO_3H_2 nur hypothetische sind. Das Nähere wird sich aus der unten folgenden Anleitung ergeben.

Zürich, im Mai 1878.

Der Verfasser.

Anleitung zur Uebertragung

der in diesem Werke gebrauchten

neueren Atomgewichte und Molecularformeln

in die

älteren Aequivalentgewichte und dualistischen Formeln.

	Werthigkeit	Neueres Atomgewicht	Aelteres Aequivalentgewicht
Aluminium	IV.	27,4	13,7
Arsen.	III. u. V.	75	75
Barium.	II.	137	68,5
Blei	II. u. IV.	207	103,5
Calcium	II.	40	20
Chlor.	I.	35,5	35,5
Chrom	II. IV. VI.	52,5	26,25
Eisen	II. IV.	56	28
Fluor.	I.	19	19
Jod	I.	127	127
Kalium	I.	39	39
Kohlenstoff	IV.	12	6
Kupfer	II.	63,4	31,7
Magnesium	II.	24	12
Mangan	II. IV. VI.	55	27,5
Natrium.	I.	23	23
Phosphor	III. V.	31	31
Sauerstoff	II.	16	8
Schwefel	II. IV. VI.	32	16
Selen	II. IV. VI.	79,4	39,8
Silber	I.	108	108
Silicium	IV.	28	14
Stickstoff	III. V.	14	14
Thallium	I. III.	204	204
Wasserstoff	I.	1	1
Zink	II.	65,2	32,6
Zinn	II. IV.	118	59

Aus dieser Tafel ergiebt sich die allgemeine Regel, daß die Elemente mit ungrader Werthigkeit dasselbe Atomgewicht wie das ältere Aequivalentgewicht zeigen; denjenigen mit grader Werthigkeit dagegen (welche mit fetter Schrift gedruckt sind) ein doppelt so hohes neueres Atomgewicht als das alte Aequivalentgewicht gegeben wird. Um also von den hier angewendeten neuen auf die älteren Gewichte zu kommen, braucht man nur für die in obiger Tafel als II.-, IV.- oder VI.-werthig angeführten Elemente das Atomgewicht zu halbiren.

Um nun die neueren Formeln von Verbindungen auf die älteren zu reduciren (die letzteren werden im Folgenden immer mit *liegender Schrift* gegeben werden), können einige einfache praktische Regeln dienen, wobei jedoch zu berücksichtigen ist, daß die neueren Formeln, wenn man sie nicht schon als Structurformeln schreibt, unitarisch oder als sogenannte Brutto-Formeln geschrieben werden, während die älteren Formeln von vornherein nach der elektro-chemischen Theorie als dualistische geschrieben werden. Bei den folgenden Regeln kann zunächst auf Letzteres keine Rücksicht genommen, und müssen auch die älteren Formeln unitarisch geschrieben werden, woraus aber Jeder mit Leichtigkeit die ihm geläufigere dualistische Formel wird ableiten können.

Erste Regel. Wenn in einer Formel nur Elemente von ungrader Werthigkeit (I., III., V) vorkommen, so sind die neueren Formeln den älteren ganz gleich; z. B.:

$HCl = \mathit{HCl}$. $AsCl_3 = \mathit{AsCl_3}$. $KJ = \mathit{KJ}$.
$NaCl = \mathit{NaCl}$. $NH_3 = \mathit{NH_3}$. $AgCl = \mathit{AgCl}$.

Zweite Regel. Wenn in einer Formel nur Elemente von grader Werthigkeit vorkommen, so sind ebenfalls die neueren Formeln gleich den älteren, obwohl hierbei die neueren Moleculargewichte doppelt so groß als die älteren Aequivalentgewichte ausfallen; z. B.:

$Al_2O_3 = \mathit{Al_2O_3}$. $PbO = \mathit{PbO}$. $Fe_2O_3 = \mathit{Fe_2O_3}$
$CO_2 = \mathit{CO_2}$. $SiO_2 = \mathit{SiO_2}$. $SO_2 = \mathit{SO_2}$.
$BaSO_4 = \mathit{BaSO_4}$ ($= \mathit{BaO, SO_3}$). $CaCO_3 = \mathit{CaCO_3}$ ($= \mathit{CaO, CO_2}$).

Dritte Regel. Wenn in einer Formel Elemente von grader und ungrader Werthigkeit zusammen vorkommen, die letzteren aber in doppelter, vierfacher oder sechsfacher Proportion, so halbirt man die Zahl der ungradwerthigen Elemente, um die älteren Formeln zu erhalten; z. B.:

$Al_2Cl_6 = \mathit{Al_2Cl_3}$. $As_2O_3 = \mathit{AsO_3}$. $BaCl_2 = \mathit{BaCl}$. $H_2O = \mathit{HO}$.
$H_2S = \mathit{HS}$. $FeCl_2 = \mathit{FeCl}$. $Fe_2Cl_6 = \mathit{Fe_2Cl_3}$. $N_2O_3 = \mathit{NO_3}$.
$N_2O = \mathit{NO}$. $N_2O_5 = \mathit{NO_5}$. $SO_4H_2 = \mathit{SO_4H}$ ($= \mathit{SO_3, HO}$).
$SO_4Na_2 = \mathit{SO_4Na}$ ($= \mathit{NaO, SO_3}$). $S_2O_3Na_2 = \mathit{S_2O_3Na}$ ($= \mathit{NaO, S_2O_2}$).
$CO_3K_2 = \mathit{CO_3K}$ ($= \mathit{KO, CO_2}$). $K_2Cr_2O_7 = \mathit{KCr_2O_7}$ ($= \mathit{KO, 2\,CrO_3}$).

Vierte Regel. Wenn Elemente von beiderlei Werthigkeit vorkommen, diejenigen von ungrader Werthigkeit aber nur in einfachen oder in ungraden Proportionen, so verdoppelt man, um die älteren Formeln zu erhalten, die Zahl der gradwerthigen Elemente; z. B.:

$$NaOH = NaO_2H\ (= NaO, HO). \qquad NO_3H = NO_6H\ (= NO_5, HO).$$
$$NO = NO_2. \quad KMnO_4 = KMn_2O_8\ (= KO, Mn_2O_7).$$
$$PO_4Na_3 = PO_8Na_3\ (= 3\,NaO, PO_5).$$

Wenn die neueren Formeln nicht als unitarische (Brutto-) Formeln, sondern als Constitutions- oder Structurformeln auftreten, so wird der an die frühere Bezeichnungsweise Gewöhnte gut thun, zunächst die verschiedenen Elemente gleicher Art zusammenzuaddiren, mithin eine Bruttoformel zu bilden, und diese dann nach obigen Regeln auf die ältere Formel zu reduciren; z. B.:

$$Ca(OH)_2 \text{ oder } Ca\langle{}^{OH}_{OH} = CaO_2H_2 = CaO_2H = CaO, HO.$$

$$SO_2\langle{}^{OH}_{ONa} = SO_4HNa = S_2O_8HNa = NaO, HO, 2\,SO_3.$$

$$Fe_2(SO_4)_3 \text{ oder } \begin{matrix} Fe{=}SO_4 \\ | \quad \rangle SO_4 \\ Fe{=}SO_4 \end{matrix} = Fe_2S_3O_{12} = Fe_2S_3O_{12} = Fe_2O_3, 3\,SO_3.$$

$$Cu(NO_3)_2 = CuN_2O_6 = CuNO_6 = CuO, NO_5.$$

Die in diesem Werke gebrauchte Nomenclatur schließt sich ebenfalls in der Regel den neueren Ansichten an, wird aber ohne Schwierigkeit auch von den mit ihnen nicht Vertrauten verstanden werden, wenn sie Folgendes festhalten. 1) Die Säuren sind als Hydrate zu verstehen, wo solche existiren, so daß z. B. Schwefelsäure hier das erste Hydrat der Schwefelsäure SO_3, HO bedeutet; die „wasserfreien Säuren" werden als Anhydride bezeichnet. Da von der Kohlensäure, schwefligen Säure und salpetrigen Säure nur die Anhydride bekannt sind, so werden der Kürze wegen die Verbindungen CO_2, SO_2 und N_2O_3 als „Säuren" bezeichnet, statt des schleppenden Ausdrucks Säure-Anhydrid oder des dem Techniker ganz fremdartig klingenden Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd, Stickstofftrioxyd. Auch unter Kieselsäure ist SiO_2 zu verstehen. 2) Die Salze werden meist nicht nach den Metalloxyden, sondern nach den Metallen selbst benannt, also in der Regel nicht kohlensaures Natron, sondern Natriumcarbonat; nicht schwefelsaures Bleioxyd, sondern Bleisulfat. Man bemerke auch: Ferrosulfat für schwefelsaures Eisenoxydul, Ferrisulfat für schwefelsaures Eisenoxyd. Jedoch werden auch die verbreiteteren älteren Bezeichnungen, wie „kohlensaures Natron" u. dergl. öfters angewendet, namentlich da, wo sie speciell als technische Producte angeführt sind.

Zu noch größerer Bequemlichkeit diene folgende alphabetische Vergleichungstabelle der wichtigsten älteren und neueren Formeln und Bezeichnungen, welche in diesem Buche vorkommen.

Neue Bezeichnung	Neue Formel	Alte Bezeichnung	Alte Formel
Aluminiumchlorid . . .	Al_2Cl_6	Aluminiumchlorid . . .	$Al_2\,Cl_3$
Ammoniak	NH_3	Ammoniak	NH_3
Arsenige Säure . . . . (Anhydrid)	As_2O_3	Arsenige Säure	$As\,O_3$
Arsensäure	AsO_4H_3	Arsensäurehydrat . . .	$As\,O_5, 3\,H\,O$
Bariumcarbonat . . .	$BaCO_3$	Kohlensaurer Baryt . .	$Ba\,O, C\,O_2$
Bariumchlorid	$BaCl_2$	Chlorbarium	$Ba\,Cl$
Bariumsulfat	$BaSO_4$	Schwefelsaurer Baryt .	$Ba\,O, S\,O_3$
Bariumhydrat	$Ba(OH)_2$	Barythydrat	$Ba\,O, H\,O$
Bleihydroxyd	$Pb(OH)_2$	Bleioxydhydrat	$Pb\,O, H\,O$
Bleisulfat	$PbSO_4$	Schwefelsaures Bleioxyd	$Pb\,O, S\,O_3$
Calciumcarbonat . . .	$CaCO_3$	Kohlensaurer Kalk . . .	$Ca\,O, C\,O_2$
Calciumchlorat	$Ca(ClO_3)_2$	Chlorsaurer Kalk . . .	$Ca\,O, Cl\,O_5$
Calciumchlorid	$CaCl_2$	Chlorcalcium	$Ca\,Cl$
Calciumhyposulfit . . .	CaS_2O_3	Unterschwefligsaurer Kalk	$Ca\,O, S_2\,O_2$
Calciumsulfit	$CaSO_3$	Schwefligsaurer Kalk . .	$Ca\,O, S\,O_2$
Calciumsulfat	$CaSO_4$	Schwefelsaurer Kalk . .	$Ca\,O, S\,O_3$
Chlorige Säure	$ClOH$	Chlorigsäurehydrat . .	$Cl\,O, H\,O$
Chlorsäure	ClO_3H	Chlorsäurehydrat . . .	$Cl\,O_5, H\,O$
Eisenchlorür	$FeCl_2$	Eisenchlorür	$Fe\,Cl$
Eisenchlorid	Fe_2Cl_6	Eisenchlorid	$Fe_2\,Cl_3$
Eisenhydroxyd	$Fe_2(OH)_6$	Eisenoxydhydrat . . .	$Fe_2\,O_3, 3\,H\,O$
Eisenoxyd	Fe_2O_3	Eisenoxyd	$Fe_2\,O_3$
Ferrisulfat	$Fe_2(SO_4)_3$	Schwefels. Eisenoxyd . .	$Fe_2\,O_3, 3\,S\,O_3$
Ferrosulfat . . . . . . (Eisenvitriol)	$FeSO_4$	Schwefels. Eisenoxydul .	$Fe\,O, S\,O_3$
Kaliumbichromat . . .	$K_2Cr_2O_7$	Doppelt-chroms. Kali .	$K\,O, 2\,Cr\,O_3$
Kaliumcarbonat	K_2CO_3	Kohlensaures Kali . . .	$K\,O, C\,O_2$
Kaliumchlorat	$KClO_3$	Chlorsaures Kali . . .	$K\,O, Cl\,O_5$
Kaliumchromat	K_2CrO_4	Chromsaures Kali . . .	$K\,O, Cr\,O_3$
Kaliumpermanganat . . (Chamäleon)	$KMnO_4$	Uebermangans. Kali . .	$K\,O, Mn_2\,O_7$
Kaliumsulfat	K_2SO_4	Schwefelsaures Kali . .	$K\,O. S\,O_3$
Kieselsäure	SiO_2	Kieselsäure	$Si\,O_2$
Kohlenoxyd	CO	Kohlenoxyd	$C\,O$
Kohlensäure . . . . . (Kohlendioxyd)	CO_2	Kohlensäure	$C\,O_2$
Kupferchlorid	$CuCl_2$	Kupferchlorid	$Cu\,Cl$

Neue Bezeichnung	Neue Formel	Alte Bezeichnung	Alte Formel
Kupferchlorür	$Cu_2 Cl_2$	Kupferchlorür	$Cu_2 Cl$
Kupfernitrat	$Cu(N O_3)_2$	Salpeters. Kupferoxyd .	$Cu O, N O_5$
Kupfersulfat . . . . . (Kupfervitriol)	$Cu S O_4$	Schwefels. Kupferoxyd .	$Cu O, S O_3$
Magnesiumcarbonat . .	$Mg C O_3$	Kohlensaure Magnesia .	$Mg O, C O_2$
Magnesiumchlorid . . .	$Mg Cl_2$	Chlormagnesium . . .	$Mg Cl$
Magnesiumhydroxyd . .	$Mg(O H)_2$	Magnesiahydrat	$Mg O, H O$
Mangancarbonat . . .	$Mn C O_3$	Kohlens. Manganoxydul	$Mn O, C O_2$
Manganchlorür	$Mn Cl_2$	Manganchlorür	$Mn Cl$
Manganhydroxydul . .	$Mn(O H)_2$	Manganoxydulhydrat .	$Mn O, H O$
Natriumarsenit	$Na_3 As O_3$	Arsenigsaures Natron .	$3 Na O, As O_3$
Natriumarseniat . . .	$Na_3 As O_4$	Arsensaures Natron . .	$3 Na O, As O_5$
Natriumbicarbonat . .	$Na H C O_3$	Saures kohlens. Natron	$Na O, H O, 2 C O_2$
Natriumbisulfat	$Na H S O_4$	Saures schwefels. Natron	$Na O, H O, 2 S O_3$
Natriumcarbonat . . .	$Na_2 C O_3$	Kohlensaures Natron .	$Na O, C O_2$
Natriumhydroxyd . . . (Natronhydrat)	$Na O H$	Natronhydrat	$Na O, H O$
Natriumhypochlorit . .	$Na O Cl$	Unterchlorigs. Natron .	$Na O, Cl O$
Natriumhyposulfit . . .	$Na_2 S_2 O_3$	Unterschwefligs. Natron .	$Na O, S_2 O_2$
Natriumnitrat . . . . (Natronsalpeter)	$Na N O_3$	Salpetersaures Natron .	$Na O, N O_5$
Natriumpyrosulfat . .	$Na_2 S_2 O_7$	Wasserfreies saures schwefels. Natron .	$Na O, 2 S O_3$
Natriumsilicat	$Na_2 Si O_3$	Kieselsaures Natron . .	$Na O, Si O_2$
Natriumsulfit	$Na_2 S O_3$	Schwefligsaures Natron	$Na O, S O_2$
Natriumsulfat	$Na_2 S O_4$	Schwefelsaures Natron .	$Na O, S O_3$
Nitrosulfonsäure . . . (Kammerkrystalle)	$S O_2 (O H) (N O_2)$	Salpetrige Schwefelsäure	$S O_3, H O + S O_3, N O_3$
Pentathionsäure . . .	$S_5 O_6 H_2$	Pentathionsäurehydrat .	$S_5 O_5, H O$
Phosphorsäure	$P O_4 H_3$	Phosphorsäurehydrat .	$P O_5, 3 H O$
Pyroschwefelsäure . . .	$S_2 H_2 O_7$	Halbhydrat d. Schwefelsäure	$2 S O_3, H O$
Salpetrige Säure . . .	$N_2 O_3$	Salpetrige Säure . . .	$N O_3$
Salpetersäure	$N O_3 H$	Salpetersäurehydrat . .	$N O_5, H O$
Salpetersäure-Anhydrid	$N_2 O_5$	Salpetersäure	$N O_5$
Salzsäure	$H Cl$	Salzsäure	$H Cl$
Schwefelwasserstoff . . .	$H_2 S$	Schwefelwasserstoff . . .	$H S$

Neue Bezeichnung	Neue Formel	Alte Bezeichnung	Alte Formel
Schweflige Säure . . . (Schwefeldioxyd)	SO_2	Schweflige Säure . . .	SO_2
Schwefelsäure	SO_4H_2	Schwefelsäurehydrat . .	SO_3, HO
Schwefelsäure-Anhydrid (Schwefeltrioxyd)	SO_3	Schwefelsäure	SO_3
Stickoxyd	NO (N_2O_2)	Stickoxyd	NO_2
Stickoxydul	N_2O	Stickoxydul	NO
Tetrathionsäure	$S_4O_6H_2$	Tetrathionsäurehydrat .	S_4O_5, HO
Trithionsäure	$S_3O_6H_2$	Trithionsäurehydrat . .	S_3O_5, HO
Unterchlorige Säure . .	$ClOH$	Unterchlorigsäurehydrat .	ClO, HO
Untersalpetersäure . . .	NO_2 (N_2O_4)	Untersalpetersäure . . .	NO_4
Unterschwefelsäure . . .	$S_2O_6H_2$	Unterschwefelsäurehydrat	S_2O_5, HO
Unterschweflige Säure .	$S_2O_3H_2$	Unterschwefligsäure-hydrat	S_2O_2, HO
Wasser	H_2O	Wasser	HO
Zinkchlorür	$ZnCl_2$	Chlorzink	$ZnCl$
Zinkoxyd	ZnO	Zinkoxyd	ZnO
Zinksulfat	$ZnSO_4$	Schwefelsaures Zinkoxyd	ZnO, SO_3
Zinnchlorür	$SnCl_2$	Zinnchlorür	$SnCl$

Inhaltsverzeichniß.

Einleitung.

Unter allen Zweigen der chemischen Fabrikthätigkeit ragt der mit der Sodafabrikation in Zusammenhang stehende Complex von technischen Operationen so sehr hervor, daß ihm öfters der Name „Chemische Großindustrie“ specifisch beigelegt wird. Nicht allein sind schon dem äußeren Umfange nach und durch das absolute Quantum der bewältigten Rohmaterialien und der erzeugten Producte die Fabriken dieses Industriezweiges hervorragend über sämmtliche andere chemische Fabrikationszweige, sondern die letzteren haben auch fast sämmtlich einen oder mehrere Zweige der Soda-Industrie zur Voraussetzung ihrer eigenen Existenz. Wir fassen hier freilich den Begriff „Soda-Industrie“ in weitester Bedeutung, also umfassend die Fabrikation der Schwefelsäure, des Glaubersalzes, der Salzsäure, der Soda selbst in ihren verschiedenen Gestalten, und des Chlorkalkes, und rechnen dahin auch solche Fabriken, welche den Turnus nicht ganz vollenden, und z. B. schon bei dem Glaubersalz oder gar bei der Schwefelsäure selbst aufhören, da ja die meisten Fabriken, welche diese Materialien weiter verarbeiten, auch als Verkäufer derselben auftreten, und man mithin keine scharfe Trennung in dieser Beziehung einführen kann. In dieser weiteren Auffassung also sind die Producte der Soda-Industrie nothwendige Materialien für viele metallurgische Processe, für die Fabrikation der künstlichen Dünger, der Seife, der Fett- und Mineralöl-Industrie, des Glases, des Papieres, vieler anorganischer und organischer Farbstoffe, namentlich so gut wie sämmtlicher künstlicher Theerfarben, und sogar vieler Nahrungsgewerbe, also überhaupt fast aller wichtigeren Zweige der chemischen Industrie. Man kann mithin sagen, daß die Schwefelsäure- und Sodafabrikation das Fundament ist, auf welchem die ganze chemische Industrie unserer Zeit überhaupt aufgebaut ist, und daß eine solche sich in keinem Lande irgend lebhafter entwickeln kann, welches nicht zunächst eine blühende Soda-Industrie besitzt, oder wenigstens für den Bezug der Erzeugnisse der letzteren ganz speciell günstig gelegen ist. Eine wie wichtige Rolle demnach die Soda-Industrie in ihrer weiteren Auffassung für die Civilisation der ganzen Menschheit spielt, liegt offen am Tage, obwohl es auf der anderen Seite viel zu weit gegangen heißt, wenn man,

wie das auch mitunter geschehen ist, die Civilisation eines Landes überhaupt nach der Entwickelung gerade dieser Industrie bemessen will.

Die verschiedenen Zweige der Soda-Industrie, welche oben genannt worden sind, und denen sich noch mehrere, nur in einzelnen Fabriken gewonnene Nebenproducte (wie Kupfer, Eisenoxyd, regenerirter Schwefel, Bittersalz, chlorsaures Kali, Natrium-Bicarbonat, Chlorbarium ꝛc.) anreihen, stehen unter einander in einem so organischen Zusammenhange, daß nur unter speciellen localen Verhältnissen eines oder mehrere der Glieder der Gruppe ausgelassen zu werden pflegen. Der gemeinschaftliche Anfang des Ganzen ist fast immer die Erzeugung von Schwefelsäure durch Verbrennung von Schwefel oder Schwefelkies, mit Beihülfe von Natronsalpeter und Brennmaterial, und in vielen Fällen mit Hinterlassung eines Rückstandes, aus welchem Kupfer, Eisenoxyd und selbst Silber gewonnen werden. Die Schwefelsäure geht dann zum großen Theile in andere Fabrikationen ein, die nicht mehr in den hier behandelten Kreis fallen, und von denen nur die Fabrikation von Superphosphat in hinreichend großem Maßstabe betrieben wird, um die Anlegung ganzer Schwefelsäurefabriken zu ihren alleinigen Zwecken zu ermöglichen. Mit dieser einen, allerdings sehr großen, und sonst noch ganz vereinzelten kleineren Ausnahmen schließt sich an die Darstellung der Schwefelsäure gleich in denselben Fabriken ein zweiter Schritt an, nämlich die Erzeugung von Glaubersalz durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Kochsalz, wobei als Nebenproduct Salzsäure fällt. Beide Artikel sind ihrerseits wieder in verschiedenen anderen chemischen Industrien erforderlich, und werden also als solche verkauft, zum größten Theile aber dienen sie nur als Durchgangsstufen, indem in denselben Fabriken, wo sie erzeugt worden sind, das Glaubersalz weiter zu Soda und die Salzsäure weiter zu Chlorkalk, seltener zu chlorsaurem Kali, verarbeitet wird. Dafür müssen natürlich wieder andere Rohmaterialien in den Kreis der Fabrikation eingeführt werden, auf welche wir an dieser Stelle noch nicht eingehen können. Nur auf Eines wollen wir hinweisen: warum nämlich der Cyclus, dessen Hauptglieder Schwefelsäure, Glaubersalz, Salzsäure, Soda und Chlorkalk sind, sich gewöhnlich in derselben Fabrik abspielt, obwohl doch jedes der erstgenannten Producte wieder als Rohmaterial für viele andere Chemikalien außer der Soda und dem Chlorkalk selbst dient. Ein Hauptgrund davon ist der, daß die beiden Säuren: Schwefelsäure und Salzsäure, nicht allein durch ihre flüssige Form, sondern namentlich auch durch ihre so stark corrosiven Eigenschaften eine höchst kostspielige und dabei gebrechliche Verpackung erfordern, welche zugleich so „sperrig“ ist, daß der Transport dieser Säuren auf irgend weite Entfernungen ungemein kostspielig wird*). Man ging also naturgemäß dazu über, für diejenigen Industriezweige, welche Schwefelsäure in großem Maßstabe erfordern, dieselbe an Ort und Stelle zu fabriciren, um Verpackung und Transport zu ersparen. Da sich freilich die Schwefelsäure nur in größerem Maßstabe mit Vortheil fabriciren läßt, so war lange Zeit das Glaubersalz der einzige Artikel, für welchen seine eigene Schwefelsäure an Ort und Stelle erzeugt wurde, und noch heutzutage ist dies in so gut wie allen Glauber-

*) Bei der Schwefelsäure hat man sich neuerdings zum Theil von der Verpackung in Glasballons emancipirt, wie wir später sehen werden.

salzfabriken der Fall; erst neuerdings, und ganz allgemein nur in England, ist die Fabrikation des Superphosphats so großartig geworden, daß die Errichtung von Schwefelsäurefabriken für diesen ausschließlichen Zweck möglich geworden ist.

Manche Fabriken bleiben nun auf dieser Stufe stehen, d. h. sie verkaufen ihr Glaubersalz als solches, sei es zur Glasfabrikation rc., oder an Sodafabriken; namentlich geschieht dies in Gegenden, wo Brennmaterial zu theuer ist, als daß man dort mit Vortheil Soda machen könnte. Das Glaubersalz (calcinirtes) ist ein fester Körper, welcher sich nicht nur in gewöhnlichen Packfässern, sondern lose, in ganzen Wagen- oder Schiffsladungen, mit Leichtigkeit transportiren läßt. Dagegen die als nothwendiges Nebenproduct entstehende Salzsäure fällt wieder in dieselbe Kategorie wie die Schwefelsäure, d. h. die Kostspieligkeit ihrer Verpackung und ihres Transportes verbieten ihren Vertrieb in größeren Mengen und auf größere Entfernungen. In vielen Fällen, früher allerdings viel öfter als jetzt, führte dies dahin, daß man die Salzsäure, welche man einmal condensiren mußte, um nicht die Vegetation der Umgegend völlig zu verwüsten, in den nächsten Bach oder Fluß laufen ließ, dessen Wasser sie keinesfalls zur Verbesserung gereichte. Es lag also nahe genug, auch die Salzsäure in einer solchen Form zu verwerthen, in der die Schwierigkeit des Transportes kein Prohibitivvotum mehr einlegte, und zum Glück war eine solche Form schon gefunden, noch ehe die Soda-Industrie sich recht entwickelt hatte, nämlich der Chlorkalk. Wohl sämmtliche Fabriken, welche nicht über das Glaubersalz hinausgehen, sind genöthigt, ihre Salzsäure irgendwie zu verwerthen, und sie thun dies meistens in der Form von Chlorkalk, seltener von chlorsaurem Kali, Natrium-Bicarbonat rc., oder als flüssige Salzsäure selbst.

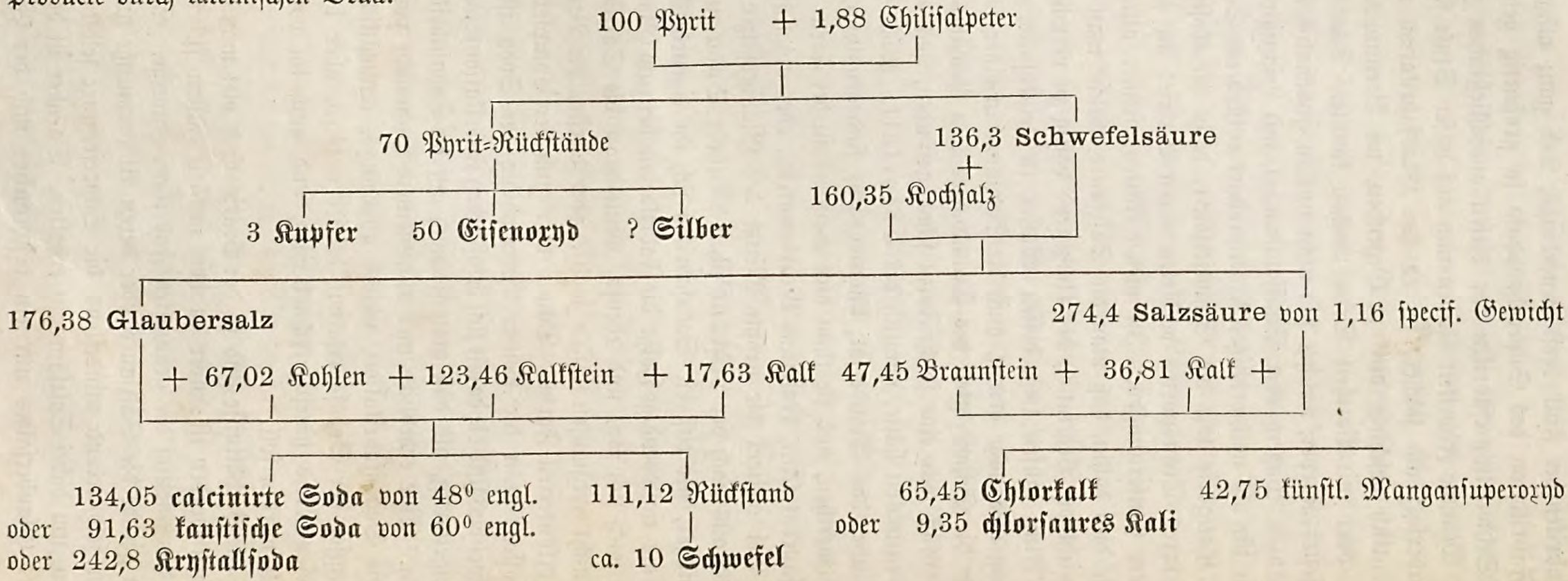
Bei weitem die größte Menge des Glaubersalzes wird aber nun gebraucht, um daraus nach der Leblanc'schen Methode Soda zu erzeugen, und nichts lag also näher, als daß die Sodafabriken sich ihr eigenes Glaubersalz darstellten, was denn als nothwendige Folge die Fabrikation der zum Glaubersalz nöthigen Schwefelsäure nach sich zog, und ebenso, wenn man die Salzsäure nicht verkaufen konnte und nicht weglaufen lassen wollte oder durfte, die Verwerthung derselben in der oben erläuterten Form. Damit war nun der Complex im Großen und Ganzen geschlossen, denn die weitere Verwendung der Soda ist einmal zu mannigfaltig, und zweitens sind die damit sich befassenden Fabrikationszweige ihrerseits zu complicirt und eigenartig, als daß man sie noch auf die Sodafabrikation hätte hinaufpfropfen können. Eine erhebliche und allgemeinere Ausnahme von dieser Regel bildet wohl nur die Seifenfabrikation, welche allerdings, namentlich in England, häufig als Anhängsel der Sodafabrikation betrieben wird, aber doch gewöhnlich nicht mehr in diesen Kreis hineingerechnet wird, und auch im vorliegenden Werke nicht behandelt werden soll.

Die Verhältnisse sind in der Praxis noch viel mannigfaltiger, als es eben beschrieben worden ist; aber in den meisten Fällen führen sie eben doch wieder zu einer Verbindung der genannten Fabrikationszweige. So giebt es z. B. Fabriken, welche gerade die Salzsäure oder deren Abkömmlinge am besten verwerthen; diese müssen selbstredend mindestens die Schwefelsäure selbst erzeugen und Glaubersalz machen, um dabei Salzsäure zu erhalten. Da aber in den meisten Fällen der Absatz des Glaubersalzes nur ein beschränkter und der Verkauf dieses Artikels auf

1*

größere Entfernungen, abgesehen vom Seetransport, wegen seiner Billigkeit zu wenig lohnend wird, so muß dann der Fabrikant schließlich dasselbe in Soda umwandeln, auch wenn der Kostenpreis der Soda durch den Verkaufspreis an sich nicht gedeckt wird; die Salzsäure und die daraus erzeugten Producte decken dann das Deficit und lassen außerdem den Fabrikationsgewinn übrig.

Das nachstehende Schema wird das oben Gesagte deutlicher machen. Dasselbe ist theilweise einem Aufsatze von Mactear entnommen*) und ist es wohl unnöthig zu bemerken, daß die dabei stehenden Zahlen nur für ganz bestimmte Verhältnisse (nämlich die der berühmten Fabrik von C. Tennant & Comp. in St. Rollox bei Glasgow) genaue Gültigkeit haben, sowie daß die Nebenproducte in anderen Fabriken eben verschiedene sind. Das Mactear'sche Schema ist übrigens im Einzelnen noch erweitert worden, um es vollständiger zu machen. Die Endproducte sind darin von den Rohmaterialien durch fettere Schrift unterschieden; die als beides auftretenden Producte durch lateinischen Druck.



*) On the Growth of the Alkali and Bleaching Powder manufacture of the Glasgow District. By J. Mactear. Glasgow, 1876. P. 32.

Erstes Buch.

Schwefelsäure.

Erstes Capitel.

Chemische und physikalische Eigenschaften der Säuren des Schwefels.

Der Schwefel giebt mit Sauerstoff, theilweise zugleich mit Wasserstoff, die folgenden Verbindungen, welche zum größeren Theile von Wichtigkeit in der Schwefelsäure- oder Sodafabrikation sind:

SO_2H_2 Hydroschweflige Säure . . . . . . $= H\overset{IV}{S}O - OH$

SO_2 Schweflige Säure (Anhydrid der) . . $= \overset{IV}{S}\langle{}^{O}_{O}$

SO_3 Schwefelsäure-Anhydrid . . . . . . $= \overset{VI}{S}\langle{}^{O}_{\overset{O}{O}}$

SO_4H_2 Schwefelsäure-Hydrat . . . . . . $= \overset{VI}{S}\langle{}^{O}_{\overset{O}{\overset{OH}{OH}}}$ oder $SO_2\langle{}^{OH}_{OH}$

S_2O_3 Schwefelsesquioxyd . . . . $= \begin{matrix}\overset{IV}{S}=O \\ | \quad \rangle O \\ S=O\end{matrix}$

$S_2O_3H_2$ Unterschweflige Säure . . . . . . $= SO_2\langle{}^{OH}_{SH}$

$S_2O_6H_2$ Dithionsäure (Unterschwefelsäure) . . $= \begin{matrix}SO_2 - OH \\ | \\ SO_2 - OH\end{matrix}$

$S_3O_6H_2$ Trithionsäure . . . . $= S\langle{SO_2-OH \atop SO_2-OH}$

$S_4O_6H_2$ Tetrathionsäure . . . . $= {S-SO_2-OH \atop {| \atop S-SO_2-OH}}$

$S_5O_6H_2$ Pentathionsäure . . . . $= S\langle{S-SO_2-OH \atop S-SO_2-OH}$

Nur die drei auf den ersten folgenden Körper dieser Reihe sind hinreichend wichtig für unsere Zwecke, um eine genauere Beschreibung zu verdienen *).

Schweflige Säure, SO_2

(Schwefligsäureanhydrid, Schwefeldioxyd),

enthält in Gewichtsprocenten 50 Schwefel + 50 Sauerstoff, ist ein farbloses Gas von erstickendem Geruch, weder brennbar noch die Verbrennung unterhaltend; zeigt bei Gegenwart von Wasser ziemlich stark saure Eigenschaften, und zugleich bleichende Eigenschaften gegenüber vielen organischen Farbstoffen. Specifisches Gewicht des Dampfes 2,21126 (Luft = 1). Ein Liter des Gases wiegt 2,86 g. Durch Abkühlung unter — 10° oder starken Druck bei gewöhnlicher Temperatur zu einer farblosen Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,49 bei — 20° C. verdichtbar, aus welcher man durch rasche Vergasung starre Säure erhalten kann.

Die Verbindung SO_2 ist zwar nur das Anhydrid; jedoch gebraucht man dafür meist den Namen Schweflige Säure, weil die Verbindung, welcher dieser Name eigentlich zukommen würde, das Schwefligsäurehydrat, SO_3H_2, nicht für sich darstellbar ist. Man stellt sich die Constitution dieser hypothetischen Verbindung, den Eigenschaften der Salze nach, entweder als

$$\overset{IV}{S}O\langle{OH \atop OH} \quad \text{oder als} \quad H\overset{VI}{S}O_2-OH$$

vor; jedenfalls sind beide Wasserstoffatome durch Metalle ꝛc. vertretbar.

Die schweflige Säure (SO_2) entsteht beim Verbrennen des Schwefels und beim Erhitzen (Rösten) vieler Schwefelmetalle bei Luftzutritt; bei der Einwirkung von starken Mineralsäuren sowohl auf die Salze der schwefligen Säure selbst (Sulfite) als auch auf diejenigen der unterschwefligen Säure (Hyposulfite = Thiosulfate) und sämmtlicher Polythionsäuren; beim Erhitzen von Schwefelsäureanhydrid mit Schwefel, oder von concentrirter Schwefelsäure mit Schwefel, Kohle, organischen Körpern, manchen Metallen; beim starken Erhitzen des Dampfes von Schwefelsäureanhydrid oder von Schwefelsäurehydrat neben Sauerstoff und resp.

---

*) Wo keine andere Quelle angegeben ist, ist bei der Beschreibung der Eigenschaften der reinen chemischen Verbindungen im Folgenden wesentlich Gmelin-Kraut's Handb. d. Chem., 6. Aufl., zu Grunde gelegt, mit steter Berücksichtigung der neueren Literatur.

Wasser, und beim Glühen vieler Sulfate, wobei die zuerst frei werdende Schwefelsäure sofort in schweflige Säure und Sauerstoff zerfällt.

Es entsteht also auf sehr verschiedenen Wegen schweflige Säure durch Reductionsprocesse aus der Schwefelsäure. Andererseits aber geht mit noch größerer Leichtigkeit die schweflige Säure durch Oxydationsprocesse in Schwefelsäure über, und ist daher eines der häufigsten und wirksamsten Reductionsmittel. Unter gewissen Umständen (durch Einwirkung des Lichtes, des elektrischen Stromes oder sehr hoher Temperatur bei gleichzeitigem starken Druck) zerfällt die schweflige Säure in Schwefel und Schwefelsäureanhydrid. Bei Gegenwart von Sauerstoff, z. B. aus der atmosphärischen Luft, oder von leicht Sauerstoff abgebenden Körpern, wie die höheren Oxyde des Stickstoffs, des Mangans, des Bleies, bildet sich Schwefelsäure oder deren Salze. Eine sehr wichtige Reaction ist auch diejenige mit Schwefelwasserstoff, H_2S. Die trockenen Gase wirken, wie es scheint, gar nicht auf einander ein. Auch bei Gegenwart von Feuchtigkeit tritt keine Einwirkung ein, wenn die Temperatur über 400° ist (E. Mulder). Bei gewöhnlicher Temperatur entsteht Wasser und Schwefel, daneben aber immer Pentathionsäure, nach der Gleichung:

$$5\,SO_2 + 5\,H_2S = S_5O_6H_2 + 4\,H_2O + 5\,S.$$

Wahrscheinlich geht daneben her noch der Vorgang:

$$SO_2 + 2\,H_2S = 2\,H_2O + S_3,$$

je nachdem das Verhältniß der beiden Gase in der Mischung ist.

Mit Wasser bildet das Schwefeldioxyd, SO_2, nicht die eigentliche schweflige Säure, SO_3H_2, sondern nur unter bestimmten Verhältnissen eine feste Verbindung mit bedeutend mehr Wasser (9, 11 oder 15 H_2O auf SO_2), über welche noch keine volle Bestimmtheit herrscht. Das Schwefeldioxyd löst sich jedoch in ziemlich bedeutender Menge in Wasser, und diese Lösung verhält sich in jeder Beziehung, als ob sie die eigentliche Säure, SO_3H_2, enthielte; daraus dunstet freilich schon bei gewöhnlicher Temperatur nur Schwefeldioxyd, SO_2, ab. 1 Maß Wasser absorbirt bei 0,76 m Druck und 0° beinahe 80 Maß SO_2. Der Absorptionscoefficient ist nach Bunsen und Schönfeld bei Temperaturen zwischen 0° und 20°:

$$79{,}789 - 2{,}6077\,t + 0{,}029349\,t^2,$$

zwischen 21 und 40°:

$$75{,}182 - 2{,}1716\,t + 0{,}01903\,t^2.$$

Die gesättigte Säure enthält bei 0° 68,861 Maß gasförmige SO_2 und hat ein Volumgewicht von 1,06091; bei 10° enthält sie 51,383 Vol. gasförmige SO_2 und hat das Volumgewicht 1,05472, bei 20°: 36,206 Vol. SO_2, Volumgewicht 1,02386. Das absorbirte Gas entweicht nicht beim Gefrieren; beim Kochen erst nach längerer Zeit vollständig. Weingeist absorbirt ein viel größeres Volum schweflige Säure (bei 0,76 m Druck und 0° 328,62 Vol. SO_2).

Eine nicht sehr abweichende Tabelle über die Löslichkeit von schwefliger Säure in Wasser und verschiedener Temperatur bei 0,760 m Quecksilberdruck findet sich im Jahresbericht von Kopp und Will für 1861, S. 54:

Anthon's Tabelle über das specifische Gewicht der Lösungen von schwefliger Säure in Wasser (aus obigem Jahresberichte für 1860, S. 694):

Specifisches Gewicht	Procente SO_2	Specifisches Gewicht	Procente SO_2
1,005	0,95	1,023	5,72
1,009	1,90	1,027	6,68
1,013	2,86	1,031	7,63
1,016	3,82	1,036	8,59
1,020	4,77	1,046	9,54

Scott (Wagner's Jahresbericht für 1871, S. 219) giebt folgende Tabelle über die Volumgewichte der wässerigen schwefligen Säure bei 15°:

Procentgehalt an SO_2	Volumgewicht	Procentgehalt an SO_2	Volumgewicht
0,5	1,0028	5,5	1,0302
1,0	1,0056	6,0	1,0328
1,5	1,0085	6,5	1,0353
2,0	1,0113	7,0	1,0377
2,5	1,0141	7,5	1,0401
3,0	1,0168	8,0	1,0426
3,5	1,0194	8,5	1,0450
4,0	1,0221	9,0	1,0474
4,5	1,0248	9,5	1,0497
5,0	1,0275	10,0	1,0520

Nach Scott wendet man bei dem zur Darstellung reiner (nur mit Kohlensäure, aber nicht mit Luft gemischter) schwefliger Säure in der Technik üblichsten Verfahren, nämlich bei dem Erhitzen von Schwefelsäure mit Kohle, die erstere am besten mit einem Gehalte von 74 Proc. SO_3 = 1,825 Volumgewicht an. Bei stärkerer Schwefelsäure wird ein Theil derselben zu Schwefel reducirt, welcher mit dem Eisen des Apparates Schwefeleisen geben kann, bei verdünnterer tritt Schwefelwasserstoff auf. Um das Präparat vollständig rein zu erhalten, solle man dem Waschwasser zweckmäßig schwefligsaures Blei oder grob zerkleinerte Kohle zusetzen. Ihrer Constitutionsformel entsprechend bildet die schweflige Säure zwei Reihen

von Salzen, gesättigte oder neutrale, SO_3M_2, und saure, SO_3MH, welche mit den Salzen der Kohlensäure isomorph sind.

Durch Vereinigung von trockner gasförmiger schwefliger Säure und trocknem Sauerstoff unter dem Einflusse eines starken elektrischen Stromes soll nach Berthelot das krystallisirende Anhydrid der Ueberschwefelsäure, S_2O_7, entstehen.

Die schweflige Säure dient, abgesehen von ihrer Darstellung als erste Stufe in der Fabrikation der Schwefelsäure, zu vielen anderen Zwecken, namentlich vermöge ihrer reducirenden, bleichenden und desinficirenden Wirkungen, worüber das Nähere jedoch nicht hierher gehört. Es sei hier auch nur vorläufig darauf hingewiesen, daß dieselbe auf die Organismen eine schädliche Wirkung ausübt, sowohl auf thierische als namentlich auch auf pflanzliche, wobei verschiedene Bäume, Sträucher und Kräuter in sehr verschiedenem Grade dafür empfindlich sind.

Schwefelsäureanhydrid, SO_3

(Wasserfreie Schwefelsäure, Schwefeltrioxyd)

besteht aus 40 Gewichtsprocenten Schwefel und 60 Gewichtsprocenten Sauerstoff. Es existirt nach Marignac und Schultz-Sellack in zwei verschiedenen Modificationen, einer flüssigen und einer festen. Das flüssige α-Anhydrid schmilzt bei + 16° und beginnt bei + 35° zu sieden (nach Schultz-Sellack siedet es bei 46°). Volumgewicht bei + 13° = 1,9546, bei + 20° (geschmolzen) = 1,97. Es ist im geschmolzenen Zustande dünnflüssiger als Vitriolöl und, wenn ganz rein, farblos, gewöhnlich aber durch Staub braun gefärbt. Bei längerem Aufbewahren in gewöhnlicher Temperatur (unter 25°) geht es in das feste β-Anhydrid über, dessen Schmelzpunkt sehr verschieden angegeben wird (von 50 bis 100°); wahrscheinlich schmilzt es, anfangend bei 50°, erst unter allmäligem Uebergange in die α-Modification; es verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur allmälig. Es bildet feine, federartige, amianthähnliche, weiße Nadeln. Das β-Anhydrid ist vielleicht ein Polymeres der α-Modification. Nach R. Weber (Pogg. Ann. CLIX, 313) ist jedoch das nach seiner Methode völlig rein und wasserfrei dargestellte Schwefeltrioxyd bei der Sommertemperatur eine sehr bewegliche farblose Flüssigkeit, welche bei langsamer Abkühlung zu langen, durchsichtigen, prismatischen, dem Salpeter ähnlichen Krystallen erstarrt, ganz verschieden von den weißen, opaken Krystallen des gewöhnlichen, nicht ganz wasserfreien Anhydrids. Diese Krystalle schmelzen bei 14,8°. Unter gewissen Umständen kann das Anhydrid, wie viele andere Körper, bedeutend unter seinen eigentlichen Erstarrungspunkt abgekühlt werden, ohne fest zu werden, erstarrt aber dann ganz plötzlich. Nach einem Jahre zeigt es noch dieselbe Zusammensetzung und denselben Schmelzpunkt wie das frisch bereitete. Weber verwirft daher die Annahme zweier isomerer Modificationen, und schreibt die von Anderen beobachteten Erscheinungen dieser Art einem minimalen Rückhalt an Wasser zu.

An feuchter Luft bildet das Schwefelsäureanhydrid sofort dicke, weiße Nebel; mit Wasser zischt es wie ein glühendes Eisen; viele organische Körper werden dadurch sofort verkohlt. Bei völliger Abwesenheit von Wasser röthet es Lackmus nicht.

Das Schwefelsäureanhydrid giebt mit Schwefel verschiedene Verbindungen, deren Farbe bei absteigender Menge des Schwefels braun, grün und blau ist (in der blauen Verbindung hat Weber das Sesquioxyd, S_2O_3, nachgewiesen). Auch mit schwefliger Säure scheint sich eine bestimmte Verbindung, $SO_2 + 2SO_3$, zu bilden. Mit Wasser giebt das SO_3 augenblicklich die Schwefelsäure, SO_4H_2, und deren verschiedene Hydrate. Es ist jedoch nicht ganz leicht, das bei technischen Röstprocessen oft in größeren Mengen dampfförmig auftretende Schwefelsäureanhydrid, selbst bei Anwendung von großen Wassermengen und vielfacher Berührung, vollständig als Schwefelsäure zu verdichten, und müssen dazu ganz besondere Vorsichtsmaßregeln getroffen werden.

Das Anhydrid, SO_3, zerfällt, durch eine stark glühende Röhre geleitet, in SO_2 und O, bildet sich aber bei etwas niedrigerer Temperatur aus diesen Gasen zurück, namentlich bei Gegenwart von Platin und von verschiedenen Metalloxyden. Wir werden die technische Anwendung dieser Reaction später kennen lernen.

Für wissenschaftliche Zwecke wird das Schwefelsäureanhydrid durch schwaches Erhitzen von rauchendem Vitriolöl, oder durch Glühen von pyroschwefelsaurem Natron, $Na_2S_2O_7$, dargestellt; die Darstellung in völlig reinem Zustande beschreibt Weber a. a. O. Für technische Zwecke ist es bis beinahe auf die Gegenwart nicht benutzt worden, theils wegen der Kostspieligkeit seiner Darstellung, theils wegen der befürchteten Schwierigkeit seiner Handhabung und Aufbewahrung. In der allerneuesten Zeit jedoch ist es gelungen, seine Darstellung so viel billiger zu machen, daß gewisse Industriezweige das Anhydrid schon mit Vortheil verwenden; die Aufbewahrung desselben hat sich ungemein einfach gestaltet, da man es in Büchsen von verzinntem Eisenblech versenden kann. Seine Handhabung ist allerdings dadurch unangenehm, daß die Berührung der Haut mit flüssigem oder eben durch Wasser schmelzendem Anhydrid sehr bösartige und langsam heilende Brandwunden verursacht. Seine fabrikmäßige Darstellung wird im siebzehnten Capitel beschrieben werden.

Pyroschwefelsäure, $S_2O_7H_2$

(Dischwefelsäure),

$$\text{Constitutionsformel:}\quad \begin{matrix} SO_2-OH \\ >O \\ SO_2-OH \end{matrix}\ ,$$

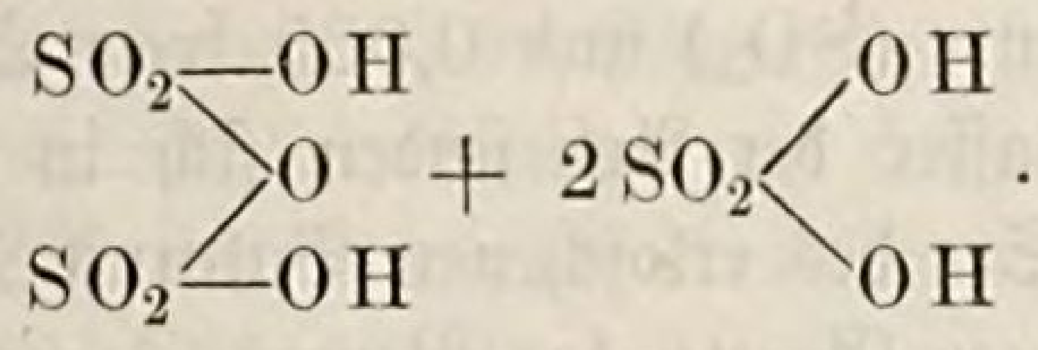
enthält die Bestandtheile von 89,89 Theilen Anhydrid und 10,11 Theilen Wasser, oder von gleichen Molecülen Hydrat und Anhydrid. Durchsichtige, krystallinische Masse vom Schmelzpunkte 35°. Zersetzt sich schon bei mäßiger Erwärmung in Anhydrid, SO_3, und Vitriolöl, SO_4H_2.

Die Pyroschwefelsäure ist in dem Nordhäuser rauchenden Vitriolöl des Handels enthalten, welche neuerdings oft fast ganz daraus besteht und dann als „festes Oleum“ im Handel geht. Auch aus dem gewöhnlichen, fließenden rauchenden Vitriolöl ist die Pyroschwefelsäure leicht durch Abkühlen unter 0° zu erhalten. Man kann sie endlich auch durch vorsichtige Vermischung von Anhydrid und eng-

lischer Schwefelsäure erhalten; bei geringer Menge der letzteren entsteht nach R. Weber (a. a. O.) ein intermediäres Hydrat, $H_2SO_4 . 3SO_3$, welches 94,69 Proc. SO_3 entspricht.

Die Pyroschwefelsäure existirt auch in Salzen, von denen die der Alkalien am bekanntesten und wichtigsten sind. Das pyroschwefelsaure Natron, $S_2O_7Na_2$, entsteht z. B. durch Schmelzen des primären Natriumsulfats, SO_4NaH, in schwacher Glühhitze (unter 400°); bei Rothgluth zerfällt es dann weiter in neutrales Natriumsulfat, SO_4Na_2, und Schwefelsäureanhydrid, SO_3; diese Reaction wird zuweilen zur Darstellung des letzteren benutzt. In Berührung mit Wasser gehen die pyroschwefelsauren Salze allmälig wieder in primäre (saure) Sulfate über.

Es läßt sich auch eine Verbindung mit $14,44 H_2O$ erhalten, welche in dünnen, durchsichtigen Prismen krystallisirt, an der Luft raucht und bei 26° schmilzt. Formel:

$3H_2O, 4SO_3$, oder 

Das Nordhäuser rauchende Vitriolöl, dessen fabrikmäßige Darstellung später (im siebzehnten Capitel) beschrieben werden wird, ist ein hellbraunes, dickflüssiges Oel von 1,896 specif. Gewicht (68° B.), welches ein Gemenge von Pyroschwefelsäure mit Schwefelsäuremonohydrat in wechselnden Verhältnissen vorstellt, und demnach auch ganz verschiedene Erstarrungspunkte zeigt. Es raucht an der Luft und kocht bei 40 bis 50° mit Entwickelung von Anhydrid (oft 25 Proc. und darüber), während Monohydrat im Rückstande bleibt. Wasser führt es unter starker Erhitzung sofort in gewöhnliches Vitriolöl über. Es ist fast immer durch organische Substanzen braun gefärbt und enthält, seiner Darstellung nach, viele andere Verunreinigungen, namentlich Eisen, Natrium, Calcium, Aluminium &c. als Sulfate, schweflige Säure, Selen, organische Materien &c. Da in den Vorlagen bei seiner Darstellung englische Schwefelsäure vorgeschlagen wird, so muß das darin sich verdichtende rauchende Vitriolöl auch alle Verunreinigungen der englischen Schwefelsäure enthalten.

Schwefelsäure.

Natürliches Vorkommen der Schwefelsäure.

Wegen ihrer großen Verwandtschaft zu allen basischen Körpern kann sich die Schwefelsäure in der Natur nur ganz ausnahmsweise im freien Zustande vorfinden, während doch die Sulfate in allen Naturreichen die ausgedehnteste und theilweise äußerst massenhafte Verbreitung genießen, vor allem als Gyps und Anhydrit, welche ganze Gebirgsformationen bilden.

Im freien Zustande ist die Schwefelsäure namentlich in einigen Quellen vulcanischen Ursprungs gefunden worden; dann auch in solchen Flüssen, welche durch jene Quellen gespeist werden. Einer der bekanntesten Fälle dieser Art ist der Rio Vinagre oder Pasambio, welcher von dem Vulcan Purace, einem trachytischen

Berge, dessen Kuppe mit einer halben Meter dicken Lage von reinem Schwefel bedeckt ist und fortwährend Gase und Dämpfe ausstößt, in den Cordilleren seinen Ursprung nimmt. Der Name beweist schon, daß die Bewohner des anliegenden Landes seine sauren Eigenschaften wohl kannten; untersucht wurde das Wasser zuerst von Alex. v. Humboldt, dann genauer von Boussingault. Der Letztere fand darin 0,111 Proc. freie Schwefelsäure (SO_3) und 0,091 Proc. freie Salzsäure, und berechnete, daß dieser Fluß täglich etwa 38000 kg von beiden Säuren dem Meere zuführe. Der Rio Vinagre entspringt 3500 m über der Meeresfläche und mündet in den Rio Cauca, in welchen er, nach anderen Angaben (Kosmos, Juli 1869), täglich 34784 cbm Wasser, enthaltend 37611 kg Schwefelsäure und 31654 kg Salzsäure, entleeren soll. Eine noch reichlichere Quelle existirt im Poramo de Ruiz, einem Vulcan in Neu-Granada; sie ist von Degenfeldt aufgefunden und von Lewy untersucht worden, der darin 0,5181 Procent freie Schwefelsäure (SO_3) und 0,085 freie Salzsäure auffand.

Andere Wasser der Art finden sich in Quellen bei Byron-town im Staate Tennessee; im See des erloschenen Vulcans Mount Indian auf Java; zu Aix in Savoyen; in einer Grotte des Berges Zoccolino in Italien; in der Gegend von Siena; im Schlamme der Vulcane von Guatemala und San Salvador; im Meerwasser bei Santorin, wo nach Landerer das Kupferoxyd auf den Schiffsbeschlägen sich dadurch auflöst; in den heißen Quellen in der Nähe der Schwefellager von Krisank in Island. Nach J. W. Mallet (Chemical News XXVI, 147) kommen ähnliche saure Wasser am Golf von Mexico, nicht weit von der Mündung des Neches-Flusses, und in anderen Orten in Louisiana vor, welche in einem Falle 5,290 g SO_4H_2 per Liter enthielten. Während der Blockade der südstaatlichen Häfen im amerikanischen Kriege von 1861 bis 1864 sollen die galvanischen Batterien der Telegraphenstationen in Texas und West-Louisiana mit dieser natürlichen Schwefelsäure gespeist worden sein.

Der Ursprung solcher vulcanischer Schwefelsäuren liegt nach Boussingault in der Wirkung von Salzsäure auf rothglühende Sulfate; die Salzsäure selbst entstehe durch die Wirkung von Chloriden und Wasserdampf auf trachytische Silicate. Solche natürliche Schwefelsäure entsteht jedenfalls auch durch Oxydation von Schwefelkies und anderen geschwefelten Erzen, und Ausscheidung der Säure aus den gebildeten Sulfaten durch Hitze; eine dem Bergmann nur zu bekannte Erscheinung ist ja das Auftreten von freier Säure in den Grubenwassern aus ähnlichen Ursachen, wobei die metallenen Pumpen und die Dampfkessel zerfressen werden; selbst das Leder der Ventile wird dadurch brüchig und die Holztheile werden verkohlt. Uebrigens wird bei Vulcanen jedenfalls auch die Oxydation des Schwefelwasserstoffs und der schwefligen Säure aus den Fumarolen und Solfataren Schwefelsäure geben.

Selbst im Thierreich hat man freie Schwefelsäure gefunden, nämlich in den Speicheldrüsen einiger Mollusken, insbesondere von Dolium galea, welche 2,47 Proc. freie Schwefelsäure und 0,4 Proc. freie Salzsäure enthalten (Bödeker und Troschel, de Luca und Pauceri).

Schwefelsäurehydrat, gewöhnliches Vitriolöl ꝛc.

Das eigentliche Schwefelsäuremonohydrat, SO_4H_2 oder $SO_2\langle{}^{OH}_{OH}$, ist eine wasserhelle, ölartige Flüssigkeit von 1,854 specif. Gewicht bei 0⁰ nach Marignac (oder 1,857 nach Kolb), 1,842 bei 12⁰, 1,834 bei 24⁰; sie erstarrt bei niedriger Temperatur zu Krystallen, welche bei + 10,5⁰ schmelzen, aber gewöhnlich die Ueberschmelzungserscheinung zeigen, d. h. auch weit unter dieser Temperatur noch flüssig bleiben, bis man einen Krystall des festen Hydrates hineinbringt, wo die ganze Masse dann sofort zu Krystallen erstarrt. Sie raucht bei gewöhnlicher Temperatur nicht, wohl aber beim Erwärmen auf 30 bis 40⁰, indem dann schon die Dissociation zu Wasser und Anhydrid beginnt. Die Säure beginnt bei 290⁰ zu sieden, wobei sie aber nicht unverändert destillirt, sondern ein Gemenge von etwas wasserhaltiger Säure, Anhydrid und Wasser übergeht; der Siedepunkt steigt bis auf 338⁰ (nach Marignac) und bleibt dann constant (s. u.).

Das reine Monohydrat, dessen Formel SO_4H_2 und dessen procentische Zusammensetzung folgende ist:

Schwefel	32	32,653
Sauerstoff	64	65,306
Wasserstoff	2	2,041
	98	100,000

oder

Anhydrid	SO_3 . .	81,63
Wasser	H_2O . .	18,37
		100,00

kann deshalb nicht durch Concentriren der verdünnten Säure oder durch deren Destillation erhalten werden, sondern nur durch Zusatz der genau hinreichenden Menge Anhydrid zu der gleich zu besprechenden, etwas wasserhaltigen Säure, oder durch Austreiben des Anhydrids aus rauchender Säure vermittelst eines trockenen Luftstromes, oder durch Erkälten von Vitriolöl unter 0⁰.

Das wirkliche Schwefelsäuremonohydrat ist daher nur eine wissenschaftliche Curiosität, und in technischer Beziehung nicht von Wichtigkeit.

Das stärkste, durch Concentriren von gewöhnlicher reiner Schwefelsäure zu erhaltende Vitriolöl enthält eine gewisse Menge Wasser, welche von verschiedenen genauen Beobachtern (Marignac, Pfaundler, Roscoe, Dittmar) nicht übereinstimmend angegeben wird, so daß man nicht behaupten kann, dieses Vitriolöl stelle eine bestimmte chemische Verbindung von Monohydrat mit mehr Wasser vor. Die Angaben schwanken von 97,86 bis 98,99 Proc. SO_4H_2 in dieser Säure. Diese destillirte Schwefelsäure erstarrt etwas unter 0⁰, zeigt jedoch ebenfalls das Phänomen der Ueberschmelzung in hohem Grade. Ihr Siedepunkt wird von Dalton zu 326 bis 327⁰ angegeben; nach Marignac ist er 338⁰, nach

Pfaundler und Pölt ist er 315 bis 317° (?). Die Angabe von Marignac wird gewöhnlich für die zuverlässigste gehalten; die Säure von Pfaundler und Pölt enthielt wohl etwas mehr Wasser. Das Sieden findet bei stärkerem als dem gewöhnlichen Drucke ruhig statt, bei schwächerem Drucke jedoch unter heftigem Stoßen, welches man durch Einlegen von Platinschnitzeln oder Platindraht, oder nach Dittmar noch besser durch Einleiten eines schwachen Luftstromes während des Siedens vermeiden kann (s. zwölftes Capitel, Reinigung der Schwefelsäure).

Der Dampf der Schwefelsäure besteht jedenfalls größtentheils oder ganz (je nach der Temperatur) nicht aus den Molecülen SO_4H_2, sondern aus isolirten Molecülen SO_3 und H_2O; die Theorie würde für SO_4H_2 (2 Volumina) eine Dampfdichte von 3,3862, für getrennte Molecüle von SO_3 und H_2O (4 Volumina) 1,6931 ergeben, während Deville und Troost bei 440° 1,74 fanden. Die Dissociation ist also im dampfförmigen Zustande so gut wie vollständig, und es stimmt vollständig mit unseren jetzigen Begriffen vom gasförmigen Zustande (seit Clausius) überein, anzunehmen, daß auch unterhalb des Siedepunktes einige Molecüle der SO_4H_2 sich schon dissociiren, woraus sich alle obigen Erscheinungen nach Dittmar (Chemical News XX, 258) erklären.

Das gewöhnliche englische Vitriolöl, welches beim fabrikmäßigen Concentriren der Schwefelsäure in Platingefäßen entsteht, enthält außer anderen Verunreinigungen immer noch etwas mehr Wasser als das destillirte Vitriolöl. Die gewöhnliche 66grädige Säure (bei weitem die größte Menge der sogenannten 66grädigen Säure zeigt nur $65^1/_2$°, oft gar nur 65° B. an einem richtigen Aräometer, dessen Formel unten entwickelt werden wird) enthält etwa 93 bis 94 Proc. Monohydrat und 6 bis 7 Proc. Wasser, was sich ebenfalls nicht mit einem bestimmten Aequivalentverhältnisse vereinigen läßt; das Sesquihydrat ($2SO_4H_2 + H_2O$) würde 8,41 Proc. Wasser halten, was also etwas mehr verdünnt ist und eher mit der $65^1/_2$-grädigen Säure stimmt. Genaues läßt sich darüber nicht angeben, weil die Aräometer für so hohe Volumgewichte nicht genau genug sind, und eine kleine Differenz in denselben schon einen sehr merklichen Unterschied in dem Wassergehalte der Säure entspricht. Sehr häufig werden auch die Baumé'schen Aräometer in der Weise graduirt, daß man den Punkt, in welchem sie in englisches Vitriolöl einsinken, geradezu nur 66° bezeichnet, und solche Aräometer sind natürlich für genaue Bestimmungen gar nicht anwendbar. Für technische Zwecke ist es meist hinreichend genau, die gewöhnliche englische Schwefelsäure gleich dem Sesquihydrat ($2SO_4H_2 + H_2O$) anzunehmen, was einem Moleculargewichte von 214 oder einem Aequivalentgewicht (für jedes Hydroxyl) von 53,5 und einem Wassergehalt von 8,41 Proc. über das Monohydrat hinaus entspricht; nach Bineau's Tabellen wird eine Säure von 1,843 bei 0° oder 1,830 bei 15° fast genau diesem Wassergehalte entsprechen; das erstere specif. Gewicht wäre genau = 66°, das letztere = 65,5° der richtigen Baumé'schen Spindel; die Zahlen von Kolb stimmen damit sehr gut. Nach beiden Quellen entspricht eine Säure von 65° B. bei +15° nur $89^1/_2$ Proc. Monohydrat. Die in den Fabriken gebräuchlichen Aräometer zeigen aber meist $^1/_2$° mehr als die rationellen Aräometer nach der unten zu entwickelnden Formel, und bei diesen wird in der Regel der Grad 66° nur = $65^1/_2$° an dem rationellen Aräometer sein, welches nach der Formel

$$d = \frac{144,3}{144,3 - n}$$

graduirt worden ist. Dieses Aräometer, als das einzige, welches auf einer mathematischen Grundlage beruht, und daher stets mit Sicherheit ausgeführt werden kann, während die gewöhnliche Art der Gradmessung eine ziemlich roh empirische ist, sollte und wird sich hoffentlich allgemeine Geltung verschaffen; in einigen Schwefelsäurefabriken, z. B. in Außig, ist es auch schon factisch in Gebrauch.

Die obige Formel leitet sich folgendermaßen her (nach Hofmann, in seinem amtlichen Berichte 1875, I, Seite 180). Wenn ein Aräometer in Wasser bis 0^0, in einer zweiten Flüssigkeit D von dem Volumgewicht d nur bis n^0 untersinkt, so haben die beiden verdrängten ungleichen Flüssigkeitsvolume dasselbe Gewicht, nämlich das Gewicht des Aräometers. Bezeichnet man mit G das Gewicht dieses Aräometers (das Gewicht eines Wasservolums, welches dem Volum eines Scalentheils entspricht, als Einheit genommen), so ist:

das Gewicht des von dem Aräometer verdrängten Wasservolums . . . $= G$
das Gewicht eines gleichen Volums der Flüssigkeit D vom Volumgew. d $= Gd$
das Gewicht des durch n Scalentheile verdrängten Wassers . . . . . $= n$
das Gewicht eines gleichen Volums der Flüssigkeit D . . . . $= nd$

Nun ist es aber offenbar gerade dieses letztere Gewicht, um welches sich die Gewichte Gd und G von einander unterscheiden, und man hat daher

$$Gd - G = nd,$$

woraus

$$d = \frac{G}{G - n} \text{ und } G = \frac{nd}{d - 1}$$

folgt.

Für den Fall von Schwefelsäuremonohydrat vom Volumgewicht 1,842, in welchem das Baumé'sche Aräometer (bei 15^0) bis 66^0 einsinkt, erhält man, indem diese Werthe in dem letztgenannten Ausdrucke für d und n substituirt werden, für G die Zahl 144,3 und man hat daher

$$d = \frac{144,3}{144,3 - n}.$$

Die in diesem Ausdrucke figurirende Zahl 144,3 repräsentirt also das Gewicht des Aräometers, wenn das Gewicht eines Wasservolums, welches dem Volum eines Scalentheils entspricht, als Einheit angenommen wird. Das sogenannte holländische Aräometer ist nach einer diesem Ausdrucke sehr nahe kommenden Formel construirt, nämlich

$$d = \frac{144}{144 - n}$$

und weichen dessen Zahlen von denen des ganz rationellen Aräometers so wenig ab, daß in der später folgenden Tabelle gar keine Rücksicht auf dieses Aräometer genommen worden ist; der Grad 66 entspricht dabei dem Volumgewicht 1,847,

gegenüber 1,842 des obigen „rationellen“ Aräometers. Das ursprüngliche Baumé'sche Aräometer ist überhaupt nicht nach einer Formel construirt worden, sondern so, daß das Instrument einmal in reines Wasser, das andere Mal in eine zehnprocentige Lösung von reinem Kochsalz eingetaucht wird (deren specif. Gewicht nach Gerlach bei 14° R. = 1,073110 ist); der Raum zwischen diesen beiden Punkten wird dann in 10 Grade getheilt, welche dann weiter fortgesetzt werden. Nach Gerlach (Dingl. Journ. CXCVIII, 315) kann man daraus die Formel

$$\frac{100}{100-(0{,}6813 \times n)} = d$$

entwickeln, und es ist dann der Grad 66 an einem solchen Aräometer nur = 1,81706 Volumgewicht, was nach Vineau's und Kolb's Tabelle nur 65° am richtigen Aräometer zeigt (s. unten). Diese Confusion ist sehr zu bedauern; um sie aber möglichst zu verringern, seien hier die Grade des Baumé'schen Aräometers nach Gerlach, diejenigen nach der obigen rationellen Formel (nach Kolb), und ferner auch diejenigen nach dem in England allgemein gebräuchlichen Aräometer von Twaddle zusammengestellt; die verschiedenen Spalten zeigen dasjenige Volumgewicht, welches nach der an ihrem Kopfe stehenden Scala dem Grade der ersten Spalte entspricht.

Grade	Baumé'sches Aräometer nach Gerlach	Rationelles Aräometer $d = \frac{144{,}3}{144{,}3 - n}$	Twaddle's Aräometer
1	1,0068	1,007	1,005
2	1,0138	1,014	1,010
3	1,0208	1,022	1,015
4	1,0280	1,029	1,020
5	1,0353	1,037	1,025
6	1,0426	1,045	1,030
7	1,0501	1,052	1,035
8	1,0576	1,060	1,040
9	1,0653	1,067	1,045
10	1,0731	1,075	1,050
11	1,0810	1,083	1,055
12	1,0890	1,091	1,060
13	1,0972	1,100	1,065
14	1,1054	1,108	1,070
15	1,1138	1,116	1,075
16	1,1224	1,125	1,080
17	1,1310	1,134	1,085

Grade	Baumé'sches Aräometer nach Gerlach	Rationelles Aräometer $d = \frac{144,3}{144,3 - n}$	Twaddle's Aräometer
18	1,1398	1,142	1,090
19	1,1487	1,152	1,095
20	1,1578	1,162	1,100
21	1,1670	1,171	1,105
22	1,1763	1,180	1,110
23	1,1858	1,190	1,115
24	1,1955	1,200	1,120
25	1,2053	1,210	1,125
26	1,2153	1,220	1,130
27	1,2254	1,231	1,135
28	1,2357	1,241	1,140
29	1,2462	1,252	1,145
30	1,2569	1,263	1,150
31	1,2677	1,274	1,155
32	1,2788	1,285	1,160
33	1,2901	1,297	1,165
34	1,3015	1,308	1,170
35	1,3131	1,320	1,175
36	1,3250	1,332	1,180
37	1,3370	1,345	1,185
38	1,3494	1,357	1,190
39	1,3619	1,370	1,195
40	1,3746	1,383	1,200
41	1,3876	1,397	1,205
42	1,4009	1,410	1,210
43	1,4143	1,424	1,215
44	1,4281	1,438	1,220
45	1,4421	1,453	1,225
46	1,4564	1,468	1,230
47	1,4710	1,483	1,235
48	1,4860	1,498	1,240
49	1,5012	1,514	1,245
50	1,5167	1,530	1,250
51	1,5325	1,540	1,255
52	1,5487	1,563	1,260

Grade	Baumé'sches Aräometer nach Gerlach	Rationelles Aräometer $d = \frac{144,3}{144,3 - n}$	Twaddle's Aräometer
53	1,5652	1,580	1,265
54	1,5820	1,597	1,270
55	1,5993	1,615	1,275
56	1,6169	1,634	1,280
57	1,6349	1,652	1,285
58	1,6533	1,671	1,290
59	1,6721	1,691	1,295
60	1,6914	1,711	1,300
61	1,7111	1,732	1,305
62	1,7313	1,753	1,310
63	1,7520	1,774	1,315
64	1,7731	1,796	1,320
65	1,7948	1,819	1,325
66	1,8171	1,842	1,330
67	1,8398	—	1,335
68	1,8632	—	1,340
69	1,8871	—	1,345
70	1,9117	—	1,350
71	1,9370	—	1,355
72	1,9629	—	1,360
73	1,9895	—	1,365
74	2,0167	—	1,370
75	2,0449	—	1,375
76	—	—	1,380
77	—	—	1,385
78	—	—	1,390
79	—	—	1,395
80	—	—	1,400
81	—	—	1,405
82	—	—	1,410
83	—	—	1,415
84	—	—	1,420
85	—	—	1,425
86	—	—	1,430

Grade	Twaddle's Aräometer	Grade	Twaddle's Aräometer	Grade	Twaddle's Aräometer
87	1,435	115	1,575	143	1,715
88	1,440	116	1,580	144	1,720
89	1,445	117	1,585	145	1,725
90	1,450	118	1,590	146	1,730
91	1,455	119	1,595	147	1,735
92	1,460	120	1,600	148	1,740
93	1,465	121	1,605	149	1,745
94	1,470	122	1,610	150	1,750
95	1,475	123	1,615	151	1,755
96	1,480	124	1,620	152	1,760
97	1,485	125	1,625	153	1,765
98	1,490	126	1,630	154	1,770
99	1,495	127	1,635	155	1,775
100	1,500	128	1,640	156	1,780
101	1,505	129	1,645	157	1,785
102	1,510	130	1,650	158	1,790
103	1,515	131	1,655	159	1,795
104	1,520	132	1,660	160	1,800
105	1,525	133	1,665	161	1,805
106	1,530	134	1,670	162	1,810
107	1,535	135	1,675	163	1,815
108	1,540	136	1,680	164	1,820
109	1,545	137	1,685	165	1,825
110	1,550	138	1,690	166	1,830
111	1,555	139	1,695	167	1,835
112	1,560	140	1,700	168	1,840
113	1,565	141	1,705	169	1,845
114	1,570	142	1,710	170	1,850

Während ein Sesquihydrat der Schwefelsäure sich nicht mit Bestimmtheit als chemisches Individuum constatiren läßt, so kennt man mit Sicherheit das Doppelt-Hydrat, $SO_4H_2 + H_2O$, welches aus etwas verdünnter Schwefelsäure (z. B. 60grädiger) in der Kälte auskrystallisirt. Es enthält 84,48 Monohydrat + 15,52 Wasser (oder 68,97 Anhydrid + 31,03 Wasser); schmilzt bei + 8° C., erstarrt aber wegen Ueberschmelzung gewöhnlich erst unter dieser Temperatur, z. B. in strenger Winterkälte, und verliert schon bei 205 bis 210° ein Molecül H_2O, unter Zurücklassen von gewöhnlichem Vitriolöl. Die Krystalle bilden große wasserhelle Säulen, sechsseitig mit sechs zugespitzten Flächen. Volum-

gewicht nach verschiedenen Beobachtern 1,78 bis 1,79. Durch Auskrystallisiren dieses Hydrates werden im Winter häufig Säureballons zersprengt; man muß daher Säure von 60° und ähnlicher Stärke nur an solchen Orten lagern lassen, wo die Temperatur nicht zu sehr sinkt (z. B. unter den Bleikammern). Stärkere und schwächere Säure kann man ohne Gefahr der Winterkälte aussetzen.

Man nimmt bisweilen, nach Ure, noch ein drittes Hydrat, $SO_4H_2 + 2H_2O$, an, weil beim Verdünnen von Vitriolöl mit Wasser auf diese Stärke, also entsprechend 73,13 Proc. Monohydrat oder 59,70 Anhydrid, die größte Contraction (von 100 auf 92,14 Volumina) eintreten soll. Auch aus Erscheinungen bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure macht Bourgoin (Bull. soc. chim. [2] 12, 433) dieselbe Folgerung. Das Volumgewicht dieses Gemisches wird von den verschiedenen Beobachtern ziemlich verschieden angegeben, wie aus den Tabellen weiter unten hervorgeht; von Graham = 1,6321, von Bineau = 1,665, von Kolb = 1,652, von Jacquelain = 1,6746. Es siedet nach Liebig zwischen 163 und 170°; zwischen 193 und 199° verliert es ein Molecül Wasser und wird genau zu $SO_4H_2 + H_2O$ (Graham).

Der Gehalt einer verdünnten Schwefelsäure an wirklicher Säure wird fast allgemein durch ihr Volumgewicht, und dieses meist mit Hülfe des Aräometers, bestimmt. Die Angaben verschiedener Beobachter über das Volumgewicht der Schwefelsäuren von verschiedener Stärke gehen aber ziemlich weit aus einander, auch wenn man dabei die Temperatur berücksichtigt und von der Unsicherheit in der Beziehung zwischen Baumé'schen Graden und specifischem Gewichte absieht. Im Folgenden sind die älteren Tabellen von Vauquelin, Darcet, Dalton, Ure ꝛc. nicht berücksichtigt, sondern nur die am meisten gebrauchte Tabelle von Bineau (Liebig's Jahrb. f. 1849, S. 249) und die neueste von Kolb (Bull. de la soc. industr. de Mulhouse 1872, p. 209, 238; Dingl. Journ. CCIX, 268; Wagner's Jahresb. [1873], 250). Kolb giebt eine Anzahl sehr nützlicher Nebentabellen, deren Gebrauch sich ohne weitere Erläuterung von selbst ergiebt.

Bineau's Tabelle über den Gehalt der wässerigen Schwefelsäure an Hydrat und Anhydrid.

Grade Beaumé	Specifisches Gewicht	Bei 0° Procente von		Bei 15° Procente von	
		Hydrat SO_4H_2	Anhydrid SO_3	Hydrat SO_4H_2	Anhydrid SO_3
5	1,036	5,1	4,2	5,4	4,5
10	1,075	10,3	8,4	10,9	8,9
15	1,116	15,5	12,7	16,3	13,3
20	1,161	21,2	17,3	22,4	18,3
25	1,209	27,2	22,2	28,3	23,1
30	1,262	33,6	27,4	34,8	28,4
33	1,296	37,6	30,7	38,9	31,8
35	1,320	40,4	33,0	41,6	34,0

Grade Beaumé	Specifisches Gewicht	Bei 0° Procente von		Bei 15° Procente von	
		Hydrat SO_4H_2	Anhydrid SO_3	Hydrat SO_4H_2	Anhydrid SO_3
36	1,332	41,7	34,1	43,0	35,1
37	1,345	43,1	35,2	44,3	36,2
38	1,357	44,5	36,3	45,5	37,2
39	1,370	45,9	37,5	46,9	38,3
40	1,383	47,3	38,6	48,4	39,5
41	1,397	48,7	39,7	49,9	40,7
42	1,410	50,0	40,8	51,2	41,8
43	1,424	51,4	41,9	52,5	42,9
44	1,438	52,8	43,1	54,0	44,1
45	1,453	54,3	44,3	55,4	45,2
46	1,468	55,7	45,5	56,9	46,4
47	1,483	57,1	46,6	58,2	47,5
48	1,498	58,5	47,8	59,6	48,7
49	1,514	60,0	49,0	61,1	50,0
50	1,530	61,4	50,1	62,6	51,1
51	1,546	62,9	51,3	63,9	52,2
52	1,563	64,4	52,6	65,4	53,4
53	1,580	65,9	53,8	66,9	54,6
54	1,597	67,4	55,0	68,4	55,8
55	1,615	68,9	56,2	70,0	57,1
56	1,634	70,5	57,5	71,6	58,4
57	1,652	72,1	58,8	73,2	59,7
58	1,671	73,6	60,1	74,7	61,0
59	1,691	75,2	61,4	76,3	62,3
60	1,711	76,9	62,8	78,0	63,6
61	1,732	78,6	64,2	79,8	65,1
62	1,753	80,4	65,7	81,7	66,7
63	1,774	82,4	67,2	83,9	68,5
64	1,796	84,6	69,0	86,3	70,4
65	1,819	87,4	71,3	89,5	73,0
65,5	1,830	89,1	72,7	91,8	74,9
65,8	1,837	90,4	73,8	94,5	77,1
66	1,842	91,3	74,5	100,0	81,6
66,2	1,846	92,5	75,5		
66,4	1,852	95,0	77,5		
66,6	1,857	100,0	81,6		

Die bei einer Temperatur von t^0 gefundenen specifischen Gewichte sind nach Bineau durch Multiplication mit $\frac{144,38}{144,38 - t}$ auf die Temperatur von 0^0 zu reduciren, oder man kann zur Correction folgende Tabelle benutzen:

Specifisches Gewicht der Säure bei 0^0	Abnahme des specifischen Gewichtes bei einer Temperaturerhöhung von 10^0 oder Zunahme bei derselben Temperaturerniedrigung
1,04	0,002
1,07	0,003
1,10	0,004
1,15	0,005
1,20	0,006
1,30	0,007
1,45	0,008
1,70	0,009
1,85	0,0096

Bei dem Mischen von Schwefelsäure mit Wasser findet eine gewisse Contraction statt, so daß das Volum des Gemisches ein wenig geringer als das der beiden Bestandtheile ausfällt; ausführlich ist dieser Gegenstand von Karmarsch (Dingl. Journ. CCXXVI, 449) behandelt worden.

Kolb's Tabelle über den Säuregehalt der wässerigen Schwefelsäure bei 15^0.

Grade nach Baumé	Specifisches Gewicht	100 Gewichtstheile enthalten				1 Liter enthält in Kilogramm			
		SO_3	SO_4H_2	Säure von 60^0	Säure von 53^0	SO_3	SO_4H_2	Säure von 60^0	Säure von 53^0
0	1,000	0,7	0,9	1,2	1,3	0,007	0,009	0,012	0,013
1	1,007	1,5	1,9	2,4	2,8	0,015	0,019	0,024	0,028
2	1,014	2,3	2,8	3,6	4,2	0,023	0,028	0,036	0,042
3	1,022	3,1	3,8	4,9	5,7	0,032	0,039	0,050	0,058
4	1,029	3,9	4,8	6,1	7,2	0,040	0,049	0,063	0,074

Grade nach Baumé	Specifisches Gewicht	100 Gewichtstheile enthalten				1 Liter enthält in Kilogramm			
		SO_3	SO_4H_2	Säure von 60°	Säure von 53°	SO_3	SO_4H_2	Säure von 60°	Säure von 53°
5	1,037	4,7	5,8	7,4	8,7	0,049	0,060	0,077	0,090
6	1,045	5,6	6,8	8,7	10,2	0,059	0,071	0,091	0,107
7	1,052	6,4	7,8	10,0	11,7	0,067	0,082	0,105	0,123
8	1,060	7,2	8,8	11,3	13,1	0,076	0,093	0,120	0,139
9	1,067	8,0	9,8	12,6	14,6	0,085	0,105	0,134	0,156
10	1,075	8,8	10,8	13,8	16,1	0,095	0,116	0,148	0,173
11	1,083	9,7	11,9	15,2	17,8	0,105	0,129	0,165	0,193
12	1,091	10,6	13,0	16,7	19,4	0,116	0,142	0,182	0,211
13	1,100	11,5	14,1	18,1	21,0	0,126	0,155	0,199	0,231
14	1,108	12,4	15,2	19,5	22,7	0,137	0,168	0,216	0,251
15	1,116	13,2	16,2	20,7	24,2	0,147	0,181	0,231	0,270
16	1,125	14,1	17,3	22,2	25,8	0,159	0,195	0,250	0,290
17	1,134	15,1	18,5	23,7	27,6	0,172	0,210	0,269	0,313
18	1,142	16,0	19,6	25,1	29,2	0,183	0,224	0,287	0,333
19	1,152	17,0	20,8	26,6	31,0	0,196	0,239	0,306	0,357
20	1,162	18,0	22,2	28,4	33,1	0,209	0,258	0,330	0,385
21	1,171	19,0	23,3	29,8	34,8	0,222	0,273	0,349	0,407
22	1,180	20,0	24,5	31,4	36,6	0,236	0,289	0,370	0,432
23	1,190	21,1	25,8	33,0	38,5	0,251	0,307	0,393	0,458
24	1,200	22,1	27,1	34,7	40,5	0,265	0,325	0,416	0,486
25	1,210	23,2	28,4	36,4	42,4	0,281	0,344	0,440	0,513
26	1,220	24,2	29,6	37,9	44,2	0,295	0,361	0,463	0,539
27	1,231	25,3	31,0	39,7	46,3	0,311	0,382	0,489	0,570
28	1,241	26,3	32,2	41,2	48,1	0,326	0,400	0,511	0,597
29	1,252	27,3	33,4	42,8	49,9	0,342	0,418	0,536	0,625
30	1,263	28,3	34,7	44,4	51,8	0,357	0,438	0,561	0,654
31	1,274	29,4	36,0	46,1	53,7	0,374	0,459	0,587	0,684
32	1,285	30,5	37,4	47,9	55,8	0,392	0,481	0,616	0,717
33	1,297	31,7	38,8	49,7	57,9	0,411	0,503	0,645	0,751
34	1,308	32,8	40,2	51,5	60,0	0,429	0,526	0,674	0,785
35	1,320	33,9	41,6	53,3	62,1	0,447	0,549	0,704	0,820
36	1,332	35,1	43,0	55,1	64,2	0,468	0,573	0,734	0,856
37	1,345	36,2	44,4	56,9	66,3	0,487	0,597	0,765	0,892

Grade nach Baumé	Specifisches Gewicht	100 Gewichtstheile enthalten				1 Liter enthält in Kilogramm			
		SO_3	SO_4H_2	Säure von 60°	Säure von 53°	SO_3	SO_4H_2	Säure von 60°	Säure von 53°
38	1,357	37,2	45,5	58,3	67,9	0,505	0,617	0,791	0,921
39	1,370	38,3	46,9	60,0	70,0	0,525	0,642	0,822	0,959
40	1,383	39,5	48,3	61,9	72,1	0,546	0,668	0,856	0,997
41	1,397	40,7	49,8	63,8	74,3	0,569	0,696	0,891	1,038
42	1,410	41,8	51,2	65,6	76,4	0,589	0,722	0,925	1,077
43	1,424	42,9	52,6	67,4	78,5	0,611	0,749	0,960	1,108
44	1,438	44,1	54,0	69,1	80,6	0,634	0,777	0,994	1,159
45	1,453	45,2	55,4	70,9	82,7	0,657	0,805	1,030	1,202
46	1,468	46,4	56,9	72,9	84,9	0,681	0,835	1,070	1,246
47	1,483	47,6	58,3	74,7	87,0	0,706	0,864	1,108	1,290
48	1,498	48,7	59,6	76,3	89,0	0,730	0,893	1,143	1,333
49	1,514	49,8	61,0	78,1	91,0	0,754	0,923	1,182	1,378
50	1,530	51,0	62,5	80,0	93,3	0,780	0,956	1,224	1,427
51	1,540	52,2	64,0	82,0	95,5	0,807	0,990	1,268	1,477
52	1,563	53,5	65,5	83,9	97,8	0,836	1,024	1,311	1,529
53	1,580	54,9	67,0	85,8	100,0	0,867	1,059	1,355	1,580
54	1,597	56,0	68,6	87,8	102,4	0,894	1,095	1,402	1,636
55	1,615	57,1	70,0	89,6	104,5	0,922	1,131	1,447	1,688
56	1,634	58,4	71,6	91,7	106,9	0,954	1,170	1,499	1,747
57	1,652	59,7	73,2	93,7	109,2	0,986	1,210	1,548	1,804
58	1,671	61,0	74,7	95,7	111,5	1,019	1,248	1,599	1,863
59	1,691	62,4	76,4	97,8	114,0	1,055	1,292	1,654	1,928
60	1,711	63,8	78,1	100,0	116,6	1,092	1,336	1,711	1,995
61	1,732	65,2	79,9	102,3	119,2	1,129	1,384	1,772	2,065
62	1,753	66,7	81,7	104,6	121,9	1,169	1,432	1,838	2,137
63	1,774	68,7	84,1	107,7	125,5	1,219	1,492	1,911	2,226
64	1,796	70,6	86,5	110,8	129,1	1,268	1,554	1,990	2,319
65	1,819	73,2	89,7	114,8	133,8	1,332	1,632	2,088	2,434
66	1,842	81,6	100,0	128,0	149,3	1,503	1,842	2,358	2,750

In dieser Tabelle sind die Aräometergrade nach Baumé so bestimmt worden, daß der Nullpunkt in reinem Wasser, und der Punkt 66° in reiner Schwefelsäure vom specif. Gewicht 1,842 bestimmt werden. Es ist dann, wenn *d* die

Dichtigkeit, n den Aräometergrad bedeutet, $d = \frac{144,3}{144,3 - n}$, nach der oben entwickelten Formel für das rationelle Aräometer.

Es wäre sehr wünschenswerth, wie Hasenclever hervorhebt (Hofmann's Bericht I, 181), wenn sämmtliche Schwefelsäurefabrikanten gleiche Reductionstabellen bei ihren Berechnungen anwendeten; denn bei den Angaben über das Ausbringen an Schwefelsäure (und in vielen anderen Fällen) werden häufig verschiedene Tabellen zu Grunde gelegt, so daß sich dann die Betriebsresultate verschiedener Fabrikanten nicht immer direct mit einander vergleichen lassen. Dies geht mit großer Deutlichkeit aus folgender Zusammenstellung hervor:

Grade nach Baumé	Volumgewicht nach Kolb	Gehalt der Schwefelsäure an SO_4H_2 nach							
		Vauquelin	d'Arcet	Tabellen verschiedener Fabriken				Bineau	Kolb
10	1,075	11,73	—	11,5	11,40	—	10,98	11,0	10,8
20	1,162	24,01	—	23,3	23,46	—	21,97	22,4	22,2
30	1,263	36,52	—	36,9	36,60	—	35,93	34,9	34,7
40	1,383	50,41	—	51,6	51,49	—	49,94	48,4	48,3
50	1,530	66,54	66,45	66,9	66,17	63,8	63,92	62,7	62,5
60	1,711	84,22	82,34	83,3	82,80	79,4	79,90	78,0	78,1
66	1,842	100,00	100,00	100,00	100,00	94,0	97,87	100,0	100,0

Die (ganz unrichtige) Tabelle von Vauquelin und d'Arcet wird in Südfrankreich noch heute ausschließlich gebraucht.

Kohlrausch (Poggend. Ann. 8. Ergänz.-Bd., S. 675) macht darauf aufmerksam, daß das Maximum der Dichtigkeit von Schwefelsäure gar nicht durch das eigentliche wasserfreie Hydrat von 100 Proc. SO_4H_2 dargestellt wird, wie dies alle Tabellen annehmen, sondern daß in wirklich reinem Hydrat man beim vorsichtigen Aufspritzen von Wasser langsam untersinkende Tropfen erhält. Er fand die Dichtigkeiten von concentrirter Säure bei 18° (Wasser von 4° = Eins).

Gewichtsprocent an SO_4H_2	Vol.-Gew.	Gewichtsprocent an SO_4H_2	Vol.-Gew.
90	1,8147	96	1,8372
91	1,8200	97	1,8383
92	1,8249	98	1,8386
93	1,8290	99	1,8376
94	1,8325	100	1,8342
95	1,8352		

Es scheint nach diesen Beobachtungen von Kohlrausch, als ob das Dichtigkeitsmaximum der Schwefelsäure gerade, oder doch sehr nahezu, derjenigen Säure zukommt, welche unverändert überdestillirt (s. S. 13).

Die in den Tabellen gegebenen Zahlen beziehen sich natürlich sämmtlich auf reine Säure, und können für die gewöhnliche Säure des Handels, welche ja immer Verunreinigungen enthält, nicht als unbedingt genau angenommen werden. Kolb hat auch diesen Gegenstand in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen, und den Einfluß der gewöhnlichen Verunreinigungen der Schwefelsäure auf deren Dichtigkeit bestimmt, nämlich der schwefligen Säure, der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs und des schwefelsauren Bleies. Das Arsen (und auch wohl das Eisen) kommen gewöhnlich in zu geringer Menge in der Schwefelsäure vor, als daß sie ihr specif. Gewicht beeinflussen könnten; doch können entschieden Fälle eintreten, wo eine Schwefelsäure mit Eisen-, Aluminium- oder Natriumsalzen rc. stark verunreinigt ist, obwohl Kolb dies nicht anführt. Das Eisen kann herrühren z. B. von Pyritstaub, das Aluminium von der Füllung des Gloverthurms, oder von dem zur temporären Dichtung von Lecken viel angewendeten feuerfesten Thon, das Natrium von Lösungen von Chilisalpeter oder Glaubersalz, die manchmal durch Unachtsamkeit in die Kammern gelangen; selbst Zink habe ich darin in ganz deutlicher Menge gefunden, nachdem ein Bleilöther seinen Wasserstoffapparat direct in die Kammer entleert hatte.

Für gesättigte Lösungen von schwefliger Säure in Schwefelsäure von verschiedener Stärke giebt Kolb folgende Tabelle (Bull. Soc. indust. Mulhouse 1872, p. 224)*):

---

*) Ich bringe in der Tabelle die Correction an, daß ich die letzte Spalte mit 10 dividire. Die Nothwendigkeit dieser Correction ergiebt sich sofort beim Nachrechnen und namentlich bei Vergleichung der letzten Ziffer (für reines Wasser) mit längst bekannten Thatsachen. Merkwürdig ist es nur, daß den Benutzern von Kolb's Tabelle, soweit ich öffentliche Aeußerungen verfolgen kann, der Widersinn nicht aufgefallen ist, welcher darin liegt, 58 l schweflige Säure per Liter Schwefelsäure = 9 g SO_2 per Kilogramm Schwefelsäure zu setzen u. s. w., sowie eine Löslichkeit von 490 Volumina schweflige Säure in 1 Volum Wasser anzunehmen. Schon Rosenstiehl in seinem Bericht spricht von dem „58fachen Volumen“ für concentrirte Säure (Bull. Soc. ind. Mulh. p. 242) und die anderen folgen ihm nach. Ob der Irrthum auf einem Druckfehler oder einer Verrechnung beruht, muß ich dahin gestellt sein lassen; aber ein anderer Irrthum, wel-

Dichtigkeit der Schwefelsäure		Quantität der gelösten SO_2	
vor Sättigung mit SO_2	nach Sättigung mit SO_2	per Kilogramm Säure	per Liter Säure
1,841	1,837	0,009 kg	5,8 l
1,839	1,831	0,014	8,9
1,540	1,541	0,021	11,2
1,407	1,419	0,032	15,9
1,227	1,244	0,068	29,7
1,000	1,041	0,135	49,0

Bei dieser Tabelle fällt es auf, daß die Sättigung starker Säure mit SO_2 ihr Volumgewicht etwas erniedrigt, diejenige schwacher Säure es etwas erhöht; bei Schwefelsäure von 1,540 halten sich beide Tendenzen gerade das Gleichgewicht, und es tritt keine Aenderung des Volumgewichtes ein.

In solchen Mengen (bis zur Sättigung) kommt übrigens schweflige Säure nie in der Schwefelsäure des Handels vor, und überhaupt findet sie sich darin selten mehr als spurenweise vor, da sie sich mit den Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes nicht verträgt, welche man um so häufiger in der Schwefelsäure des Handels antrifft. Salpetersäure kommt sicher stets nur in ganz geringen Mengen in käuflicher Schwefelsäure vor und modificirt daher auch ihr Volumgewicht nicht merklich; namentlich kann dies bei Säure von mehr als 60° nicht eintreten, außer möglicherweise bei der „Nitrose“ aus dem Gay-Lussac-Thurm, welche aber nach meinen Bestimmungen (s. unten) auch nur spurenweise Salpetersäure hält. Auch Stickoxyd kann vernachlässigt werden; concentrirte Schwefelsäure löst gar nichts, Säure von 1,426 Volumgewicht nur 0,017 Proc. davon auf. Salpetrige Säure hat freilich einen sehr merklichen Einfluß auf den scheinbaren Gehalt einer Schwefelsäure nach der aräometrischen Probe, obwohl nur in der „Nitrose“ so starke Proportionen von salpetriger Säure vorkommen, daß sie das Volumgewicht der Schwefelsäure beeinflussen. Um ihren Einfluß zu bestimmen, leitete Kolb in Schwefelsäure von verschiedener Concentration ein Gemisch von trockener Luft und überschüssigem trockenem Stickoxydgas ein, wobei bekanntlich nur N_2O_3, nicht NO_2 entsteht*). Er erhielt dabei folgende Resultate:

cher auf einem Druckfehler beruhen muß und welcher beim Ansehen der Tabelle sofort in die Augen springen sollte, ist gleichfalls unverändert in Dingler's Journal und Wagner's Jahresbericht übergegangen. In der großen Tabelle von Kolb lauten die beiden letzten Zahlen der vorletzten Spalte 2,388 und 2,058. Diese absteigende Größe ist an sich durch ihre Unmöglichkeit auffallend. Die Rechnung zeigt, daß es 2,088 und 2,358 heißen sollte, und ich habe diese Correctur auch oben eingetragen.

*) Das Auftreten von Salpetersäure in den concentrirten Schwefelsäuren beim Einleiten von N_2O_3 steht in directem Widerspruche mit sehr vielen von mir gemachten Versuchen und ist möglicherweise durch die, damals noch nicht ganz sicheren, analytischen Methoden zu erklären (s. später). Oder aber das Gas muß doch NO_2 enthalten haben.

Dichtigkeit der		100 Theile Säure enthalten				Menge von SO_4H_2, welche eine reine Säure von der Dichtigkeit der gesättigten Säure enthalten würde
reinen Säure	mit N_2O_3 gesättigten Säure	vor dem Einleiten	nach dem Einleiten			
			N_2O_3	N_2O_5	SO_4H_2	
1,841	1,868	99,9	4,25	Spuren	94,5	?
1,793	1,814	86,2	4,12	1,28	82,8	89,2
1,749	1,751	81,4	3,90	1,55	76,2	81,4
1,621	1,628	70,7	2,30	1,10	68,6	71,0
1,512	1,519	60,7	0,74	0,31	60,2	61,5
1,426	1,434	52,7	0,25	0,24	53,0	53,6
1,327	1,336	42,2	0,11	0,76	40,8	43,4

In Bezug auf das Bleisulfat fand Kolb, daß bei gewöhnlicher Temperatur

100 Thle. Schwefelsäure von 1,841 specif. Gew. 0,039 Thle.
100 „ „ 1,793 „ 0,011 „
100 „ „ 1,540 „ 0,003 „

darin auflösen. Bei größerer Verdünnung ist das Blei kaum zu bestimmen. Salpetersäure, die ja ohnehin nur in sehr geringen Mengen vorkommt, influirt nicht sehr stark, salpetrige Säure gar nicht auf die Löslichkeit des Bleisulfats in Schwefelsäure. Mithin kann der Einfluß des Bleisulfats bei gewöhnlicher Temperatur auf die Dichtigkeit der Schwefelsäure vernachlässigt werden.

Obwohl also die Verunreinigungen der gewöhnlichen Schwefelsäure (von „Nitrose“ hier nicht zu reden) ihr Volumgewicht sehr wenig beeinflussen, so ist doch bei den höchsten Concentrationsgraden das letztere kein ganz zuverlässiges Bestimmungsmittel für den Gehalt der Säure an wirklichem SO_4H_2, selbst wenn man die Temperaturcorrection nach S. 22 anbringt, weil bei diesen Concentrationsgraden eine unbedeutende Differenz im Volumgewicht schon einer sehr bedeutenden Differenz im Gehalte entspricht. Am allerwenigsten kann man in solchen Fällen die gewöhnlichen Aräometer benutzen, und muß dann wenigstens das Volumgewicht nach genaueren Methoden ermitteln; aber auch diese werden jetzt nach Kohlrausch's Bestimmungen Seite 25 für die allerstärksten Säuren nicht mehr angewendet werden können. Die stärksten Säuren (96 bis 99 Procent) sollten jedoch immer nach wirklicher alkalimetrischer Bestimmung gewerthet werden, weil hier das Volumgewicht gar zu kleine Differenzen bietet und Temperaturdifferenzen schon eine große Rolle spielen. Die Fabriken bedienen sich für die höchsten Grade besonders angefertigter Spindeln, bei denen die Grade z. B. von 60 bis 66 weit auseinandergezogen und in Zehntel eingetheilt sind. Eine solche Genauigkeit ist freilich nur ganz scheinbar, wenn nicht einmal das Aräometer ein rationelles ist (s. o. S. 14) und wenn nicht außerdem die Normaltemperatur, für welche es bestimmt ist, genau eingehalten wird.

Folgende Tabelle von Anthon dürfte auch von praktischem Nutzen sein; die Spalte *a* zeigt, wie viel Theile stärkster englischer Schwefelsäure man mit 100 Theilen Wasser bei 15 oder 20° mischen muß, um eine Säure vom specifischen Gewicht *b* zu erhalten.

a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
1	1,009	130	1,456	370	1,723
2	1,015	140	1,473	380	1,727
5	1,035	150	1,490	390	1,730
10	1,060	160	1,510	400	1,733
15	1,090	170	1,530	410	1,737
20	1,113	180	1,543	420	1,740
25	1,140	190	1,556	430	1,743
30	1,165	200	1,568	440	1,746
35	1,187	210	1,580	450	1,750
40	1,210	220	1,593	460	1,754
45	1,229	230	1,606	470	1,757
50	1,248	240	1,620	480	1,760
55	1,265	250	1,630	490	1,763
60	1,280	260	1,640	500	1,766
65	1,297	270	1,648	510	1,768
70	1,312	280	1,654	520	1,770
75	1,326	290	1,667	530	1,772
80	1,340	300	1,678	540	1,774
85	1,357	310	1,689	550	1,776
90	1,372	320	1,700	560	1,777
95	1,386	330	1,705	580	1,778
100	1,398	340	1,710	590	1,780
110	1,420	350	1,714	600	1,782
120	1,438	360	1,719		

Beim Vermischen der englischen Schwefelsäure mit Wasser entsteht eine bedeutende Temperaturerhöhung, indem eine chemische Bindung von mehr Wasser zu bestimmten Hydraten stattfindet, deren Eigenschaften oben beschrieben worden sind. Außerdem tritt, wie auch schon erwähnt, beim Mischen von concentrirter Schwefelsäure und Wasser eine nicht unbedeutende Contraction ein, welche ebenfalls mit Wärmeentwickelung verbunden sein muß. Bei Vermischung von Vitriolöl mit Schnee dagegen wird starke Kälte erzeugt, und zwar durch die Wärmebindung bei der Verflüssigung des Schnees, welche die Wärmeentwickelung in Folge der chemischen Verbindung bedeutend übersteigt. Dies tritt jedoch nur ein, wenn das Verhältniß zwischen Säure und Eis bestimmte Grenzen nicht überschreitet; es muß auf 1 Vitriolöl mehr als $1^1/_4$ Theil Schnee vorhanden sein; bei weniger Schnee entsteht eine Temperaturerhöhung.

Obwohl man keinen Anhaltspunkt dafür hat, daß Hydrate der Schwefelsäure mit mehr als $2 H_2O$ auf $1 SO_4H_2$ existiren, so wird doch auch bei stärkerer Verdünnung noch viel Wärme frei, wie aus den Versuchen von Graham, Heß, Abria, Favre, Silbermann, Andrews, Thomsen u. A. hervorgeht.

Die Wärmeentwickelung beträgt, berechnet nach den Angaben von Favre und Quaillard (Compt. rend. L, 1150; Kopp und Will, Jahresb. f. 1860, 34) bei der Vermischung von 1 g Schwefelsäuremonohydrat, SO_4H_2, mit

dem ersten $1/8$	Mol.	Wasser	9,66	Wärmeeinheiten
„ zweiten $1/8$	„	„	9,04	„
„ „ $1/4$	„	„	17,45	„
„ „ $1/2$	„	„	28,90	„
1	„	„	66,44	„
2	„	„	99,54	„
3	„	„	118,33	„
4	„	„	130,36	„
5	„	„	139,39	„
6	„	„	146,39	„
7	„	„	152,43	„
8	„	„	157,18	„
12	„	„	168,03	„
16	„	„	172,96	„
20	„	„	175,23	„
24	„	„	176,67	„
28	„	„	177,56	„
32	„	„	178,22	„
36	„	„	178,66	„
40	„	„	178,99	„

Selbst beim Zusatz des 60. Moleculs Wasser entwickelt die Schwefelsäure noch etwas Wärme.

Thomsen (Deutsch. Chem. Ges. Ber. III, 469) giebt folgende Tabelle:

x		$H_2SO_4 + xH_2O$	
1	. . .	6272	Wärmeeinheiten
2	. . .	9364	„
3	. . .	11108	„
5	. . .	13082	„
9	. . .	14940	„
19	. . .	16248	„
49	. . .	16676	„
99	. . .	16850	„
199	. . .	17056	„
499	. . .	17304	„
799	. . .	17632	„
1599	. . .	17848	„

Wegen dieser bedeutenden Wärmeentwickelung muß die Vermischung von concentrirter Schwefelsäure und Wasser immer mit Vorsicht geschehen; man soll nie das Wasser in die Säure gießen, sondern die Säure in dünnem Strahle unter Umrühren ins Wasser laufen lassen. Bei plötzlicher Vermischung wird so viel Wärme auf einmal frei, daß die Säure ins Kochen gerathen kann und umhergespritzt wird, und Glasgefäße springen dabei sehr leicht.

Die Verwandtschaft der Schwefelsäure für Wasser zeigt sich auch in ihrer großen Hygroskopicität. Die concentrirte Schwefelsäure ist eines der besten Mittel, um Gase zu trocknen, und wird dazu nicht nur in unzähligen Fällen für wissenschaftliche Zwecke, sondern bisweilen auch für technische Zwecke angewendet. So z. B. in der Chlorbereitung nach Deacon, wobei das Gemenge von Gasen, nachdem ihm durch Wasser die Salzsäure entzogen worden ist, durch einen Kokesthurm passirt, in welchem Schwefelsäure herabläuft, um ihm seine Feuchtigkeit zu entziehen. Ebenso wird das Chlorgas getrocknet bei der Methode, verzinnte Eisenabfälle durch Behandlung mit Chlorgas zu entzinnen, welches letztere im trockenen Zustande bei niederer Temperatur auf Eisen nicht einwirkt, aber mit dem Zinn wasserfreies Tetrachlorid liefert.

Auch auf flüssige und feste Körper wirkt die concentrirte Schwefelsäure wasserentziehend, oder sogar wasserabspaltend, wenn in der Substanz noch kein fertig gebildetes Wasser, aber dessen Elemente vorkommen. Auch hierauf gründet sich eine Menge von wissenschaftlichen und technischen Anwendungen der Schwefelsäure, welche bei dieser Gelegenheit häufig die sogenannten Sulfosäuren, in der Regel sehr reactionsfähige Körper, bildet. Als Beispiele solcher Wirkungen diene die Bildung des Aethers unter der spaltenden Einwirkung der Schwefelsäure, mit der Zwischenbildung von Aethylschwefelsäure, diejenige des Aethylens bei weiterer Wasserabspaltung; die Darstellung des Nitrobenzols, der Pikrinsäure, des Nitronaphtalins ɛc., alle durch die Zwischenstufe der Sulfosäure hindurch; die Fabrikation des Resorcins und Alizarins durch die alkalische Schmelzung von Sulfosäuren des Benzols und Anthrachinons und viele andere Fälle.

Auch die Verkohlung von vielen organischen Substanzen (Holz, Zucker u. dgl.) bei Berührung mit concentrirter Schwefelsäure ist aus derselben Quelle abzuleiten, und es folgt von selbst, daß diese Säure aus demselben Grunde auf den thierischen Körper höchst giftige Eigenschaften ausüben muß, jedoch nur in concentrirter Form. Das gewöhnlich angewandte Gegenmittel, gebrannte Magnesia, kann freilich wenig mehr helfen, wenn die Schleimhäute des Schlundes und Magens einmal zerstört sind.

Die Verwandtschaft der concentrirten Schwefelsäure zu Wasser macht sich auch darin geltend, daß sie in offenen Gefäßen, durch Anziehung von Feuchtigkeit aus der Atmosphäre, leicht zum Ueberlaufen kommt, was man bei wissenschaftlichen Apparaten beachten muß.

Die Schmelzpunkte der Schwefelsäure von verschiedenen Graden der Wasserhaltigkeit werden von Payen (Précis de chimie industr. 1877, I, 281) folgendermaßen zusammengestellt, wobei jedoch darauf aufmerksam zu machen ist, daß nicht alle seine Zahlen mit den oben gemachten neueren Angaben stimmen.

Anhydrid, α Modification schmilzt bei	+	18°
„ β „ „ „	+	100°
Subhydrat (Pyroschwefelsäure) „	+	35°
Monohydrat, SO_4H_2 „ „	+	10,5°
Dasselbe mit einem sehr geringen Zusatz von Anhydrid schmilzt bei	—	20°
Dasselbe mit einem sehr geringen Zusatz von Wasser (gewöhnliches Vitriolöl) schmilzt bei . . . . — 20 bis	—	30°
Dihydrat schmilzt bei	+	8,5°
Schwefelsäure, die auf 1 Mol. Säure 3 oder mehr Molecüle Wasser enthält, bleibt noch flüssig bei	—	20°
Im leeren Raum bei	—	40°

Beim Kochen einer verdünnten Schwefelsäure entweicht anfangs reines Wasser; nach Graham mischt sich dem Wasserdampf erst dann Säuredampf bei, wenn sie nur noch 2 Mol. Wasser auf 1 Anhydrid enthält, also bei einem Gehalte an Monohydrat von 84,48 oder einem Volumgewicht von 1,78. Nach mehreren Erörterungen über den Verlust von Schwefelsäure beim Concentriren zwischen Lunge, Bode, Walter u. A. darf man annehmen, daß auch in der Großpraxis ein merkliches Verdampfen von Schwefelsäure wenigstens bis zu einer Grädigkeit von 60 oder selbst 62° nicht stattfindet; doch wird bei lebhaftem Kochen fast immer, namentlich aber bei Oberfeuer und sicher auch im Gloverthurm, etwas Säure in Form von feinen Tröpfchen mechanisch mit fortgerissen. Wenn ruhige Verdunstung bei mäßiger Hitze stattfindet, tritt wohl gar kein Verlust an Schwefelsäure ein.

Die Siedepunkte der Schwefelsäure von verschiedener Stärke sind von Dalton in folgender Tabelle zusammengestellt worden:

Dichtigkeit	Siedepunkt	Dichtigkeit	Siedepunkt	Dichtigkeit	Siedepunkt
1,850	326°	1,810	245°	1,699	190°
1,849	318	1,801	240	1,684	186
1,848	310	1,791	230	1,670	182
1,847	301	1,780	224	1,650	177
1,845	293	1,766	217	1,520	143
1,842	284	1,757	212	1,408	127
1,838	277	1,744	204	1,300	116
1,833	268	1,730	198	1,200	107
1,827	260	1,715	194	1,100	103
1,829	253				

Es liegt auf der Hand, daß diese im Anfang dieses Jahrhunderts aufgestellte Tabelle einer Revision bedarf; so viel ist gewiß, daß das specifische Gewicht des Monohydrats zu hoch angenommen ist, und der Siedepunkt desselben stimmt weder mit den Angaben von Marignac (338°) noch mit denen von Pfaundler

(317°). Ich habe daher diesen Gegenstand von Neuem untersucht (Berl. Ber. XI, 370) und folgende Resultate gefunden:

Tabelle I.

Beobachtetes Volumgewicht	Temperatur Grade C.	Volumgewicht reducirt auf 15° C.	Entsprechender Gehalt an SO_4H_2	Beobachteter Siedepunkt Grade C.	Barometerstand reducirt auf 0°.
1,8380	17	1,8400	95,3 Proc.	297	718,8
1,8325	16,5	1,8334	92,8	280	723,9
1,8240	15,5	1,8245	90,4	264	720,6
1,8130	16	1,8140	88,7	257	726,0
1,7985	15,5	1,7990	86,6	241,5	720,1
1,7800	15	1,7800	84,3	228	720,5
1,7545	16	1,7554	81,8	218	726,0
1,7400	15	1,7400	80,6	209	720,6
1,7185	17	1,7203	78,9	203,5	725,9
1,7010	18	1,7037	77,5	197	725,2
1,6750	19	1,6786	75,3	185,5	725,2
1,6590	16	1,6599	73,9	180	725,2
1,6310	17	1,6328	71,5	173	725,2
1,6055	17	1,6072	69,5	169	730,1
1,5825	15	1,5825	67,2	160	728,8
1,5600	17	1,5617	65,4	158,5	730,1
1,5420	17	1,5437	64,3	151,5	730,1
1,4935	18	1,4960	59,4	143	730,1
1,4620	17	1,4635	56,4	133	730,1
1,4000	17	1,4015	50,3	124	730,1
1,3540	17	1,3554	45,3	118,5	730,1
1,3180	17	1,3194	41,5	115	730,1
1,2620	17	1,2633	34,7	110	732,9
1,2030	17	1,2042	27,6	107	732,9
1,1120	17	1,1128	15,8	103,5	732,9
1,0575	17	1,0580	8,5	101,5	735,0

Tabelle II.

(Berechnet durch graphische Interpolation.)

Procent SO_4H_2	Siedepunkt	Procent SO_4H_2	Siedepunkt	Procent SO_4H_2	Siedepunkt	Procent SO_4H_2	Siedepunkt
5	101°	45	118,5°	70	170°	86	238,5°
10	102	50	124	72	174,5	88	251,5
15	103,5	53	128,5	74	180,5	90	262,5
20	105	56	133	76	189	91	268
25	106,5	60	141,5	78	199	92	274,5
30	108	62,5	147	80	207	93	281,5
35	110	65	153,5	82	218,5	94	288,5
40	114	67,5	161	84	227	95	295

Bildung der Schwefelsäure. Es ist behauptet worden, aber nicht wahrscheinlich, daß in feuchten Schwefelblumen schon bei gewöhnlicher Temperatur sich Schwefelsäure bilde; dagegen soll dies beim Erhitzen von Schwefel mit Wasser auf 200°, oder durch den elektrischen Strom geschehen; mit Leichtigkeit wird Schwefel durch Chlor, unterchlorige Säure, Salpetersäure, Königswasser ꝛc. zu Schwefelsäure oxydirt. Ferner liefern die Tri-, Tetra- und Pentathionsäure die erstere schon beim Erhitzen, alle drei bei Einwirkung von Chlor oder Brom, oder schon bei längerer Einwirkung von stärkeren Säuren, welche sie im freien Zustande ausscheiden, Schwefelsäure neben schwefliger Säure und Schwefel. Auch aus unterschwefligsauren Salzen wird durch Chlor Schwefelsäure gebildet. Alle diese Zersetzungen können bei der Sodafabrikation in Betracht kommen.

Bei weitem am häufigsten jedoch bildet sich Schwefelsäure aus schwefliger Säure; die wässerige Lösung derselben geht schon an der Luft allmälig in Schwefelsäure über, sofort aber durch Chlor, Brom, Jod, unterchlorige Säure, Salpetersäure und mehrere Metallsalze, wie schwefelsaures Manganoxyd, salpetersaures Quecksilberoxydul ꝛc. Schwefligsaures Gas mit Sauerstoff durch ein glühendes Rohr geleitet, welches Platin, platinisirten Asbest, Eisenoxyd u. dergl. enthält, giebt bei Gegenwart von Wasser Schwefelsäure, bei Abwesenheit desselben Schwefelsäureanhydrid. Unendlich wichtiger als alle diese Fälle ist die Bildung von Schwefelsäure aus schwefliger Säure durch Uebertragung des atmosphärischen Sauerstoffs auf dieselbe unter Vermittelung der salpetrigen Säure, welche die Grundlage der Fabrikation der Schwefelsäure bildet, und daselbst näher besprochen werden wird.

Zersetzungen der Schwefelsäure. Solche sind zum Theil schon angeführt worden, z. B. diejenige in Anhydrid und Wasser durch Verdampfen;

der gemischte Dampf läßt sich in Folge der ungleichen Diffusionsgeschwindigkeit beider Dämpfe durch Diffusion großentheils in seine Bestandtheile zerlegen, so daß man bei 520° in einer Stunde einen Rückstand von 60 Proc. Monohydrat und 40 Proc. Anhydrid erhalten kann, bei 445° 75 Proc. Hydrat und 25 Proc. Anhydrid. (Wanklyn und Robinson, Proc. Royal. Soc. 12, 507; Liebig, Jahresb. 1863, 38; Gmelin-Kraut I, II, 303); vielleicht läßt sich darauf ein Verfahren zur Gewinnung von rauchender Säure begründen. Auch bereits weit unterhalb des Siedepunktes findet in der flüssigen Säure Dissociation statt; es ist oben darauf hingewiesen worden, daß schon bei 30 bis 40° das Monohydrat Dämpfe von Anhydrid ausgiebt (Marignac), was durch die genauen Untersuchungen von Dittmar (Ch. Soc. Journ. [2] 7, 446) und Pfaundler u. Pölt (Zeitschr. Chem. 13, 66 — beide bei Gmelin l. c.) bestätigt wird.

Eine weitergehende Zersetzung findet statt: in schweflige Säure, Sauerstoff und Wasser, beim Durchleiten des Dampfes von Schwefelsäure durch stark glühende, am besten mit Porcellanstücken gefüllte Porcellan- oder Platinröhren (diese Zersetzungsmethode ist von Deville und Debray als „billige“ Darstellungsmethode für Sauerstoff empfohlen worden, scheint sich aber wegen ungenügenden Abzuges für die schweflige Säure oder deren Salze nicht als solche bewährt zu haben; eine große Rolle wird sie jedoch vielleicht in Zukunft für die Anhydriddarstellung nach Cl. Winkler spielen). Schwefelsäure wird ferner zersetzt beim Erwärmen mit Kohle auf 100 bis 150° in kohlensaures und schwefligsaures Gas; durch Phosphor beim Kochen mit Abscheidung von Schwefel; beim Kochen mit Schwefel unter Bildung von schwefliger Säure; durch den elektrischen Strom in Wasserstoff, Schwefel und Sauerstoff &c. (in verdünnter Schwefelsäure tritt jedoch durch den elektrischen Strom nur Wasserzersetzung ein).

Die Schwefelsäure ist in der Kälte und bei Temperaturen unter ihrem Siedepunkte die stärkste aller Säuren, und treibt sämmtliche übrige Säuren aus ihren Salzen aus, wenn Löslichkeitsverhältnisse &c. dies erlauben; doch ist es von Interesse, daß umgekehrt auch das Natriumsulfat durch Salzsäure zersetzt werden kann. Boussingault zeigte zuerst (Ann. Chim. Phys. [5] II, 120), daß trockenes Salzsäuregas in der Rothgluth die Sulfate des Kaliums, Natriums, Bariums, Strontiums und Calciums zersetzt (hierüber mehr weiter unten). Feuerbeständigere Säuren treiben bei höheren Temperaturen die Schwefelsäure aus, z. B. Borsäure, Kieselsäure und Phosphorsäure.

Mit den Basen bildet die Schwefelsäure zwei Hauptreihen von Salzen, nämlich saure, nach der Formel $SO_2\langle{}^{OH}_{OM}$, und neutrale, nach der Formel $SO_2\langle{}^{OM}_{OM}$. Sehr häufig kommt sie auch in basischen, selten in übersauren Salzen vor.

Auf der großen Verbindungsfähigkeit der Schwefelsäure mit allen Basen beruhen ihre technischen Anwendungen zum großen Theile. Von ihren Salzen,

welche oft Vitriole genannt werden, sind die sauren und neutralen in Wasser löslich, ausgenommen die neutralen Salze mit Barium, Strontium, Blei, Silber und Quecksilber (oxydul), welche sehr schwer oder fast gar nicht in Wasser und verdünnten Säuren löslich sind. Schwefelsaures Calcium ist in Wasser schwerlöslich. Die Sulfate sind meist unlöslich in Weingeist. Die basischen Sulfate sind meist unlöslich in Wasser, aber löslich in Säuren. Die Sulfate neigen sehr zur Bildung von Doppelsalzen, von denen diejenigen Alaune genannt werden, welche einwerthige und drei- (resp. vier-) werthige Metalle combinirt enthalten.

Die neutralen Sulfate der Alkalien, von Calcium, Magnesium, Silber, Mangan und Ferrosum (Eisenoxydul), letzteres, wenn ganz frei von Säure und Oxyd (eine sehr selten realisirte Bedingung), röthen das blaue Lackmuspapier nicht, während alle anderen löslichen Sulfate dies thun. Beim Erhitzen zur Rothgluth bleiben nur die neutralen Sulfate der Alkalien, alkalischen Erden und des Bleies unverändert; bei noch höherer Hitze (der des schmelzenden Eisens) zerfallen auch diese, außer den Alkalisulfaten, welche sich unverändert verflüchtigen. Auch Zink- und Manganvitriol sind schon so schwer zersetzbar, daß die Technik sie in den meisten Fällen als feuerbeständig betrachtet; dies erklärt die Schwierigkeit, Blende vollständig in Zinkoxyd umzuwandeln.

Beim Rösten geben die zersetzbaren Sulfate Metalloxyd, schweflige Säure und Sauerstoff. Viel leichter werden die Sulfate durch gewisse Zuschläge (Kohle, Eisen ꝛc.) beim Erhitzen zerlegt.

Auf die Metalle wirkt die Schwefelsäure in sehr verschiedener Weise. Die wasserzersetzenden Metalle geben mit ihr in der Kälte nur Wasserstoffgas; in der Wärme jedoch geben selbst Zink und Eisen schon schweflige Säure, und Zink kann dabei, wenn in bestimmter Weise verfahren wird, sogar Schwefelwasserstoff geben (Fordos u. Gélis, bei Gmelin-Kraut l. c. u. Kolbe, Dingl. Journ. 162, 77). Die meisten Schwermetalle wirken in der Kälte und bei verdünntem Zustande der Säure nicht auf Schwefelsäure ein, und entwickeln erst beim Erhitzen mit concentrirter Säure schweflige Säure; z. B. Arsen, Antimon, Wismuth, Zinn, Blei, Kupfer, Quecksilber, Silber, mit gleichzeitiger Bildung von Sulfaten; Gold, Platin, Iridium, Rhodium wirken bei keiner Temperatur auf reine Schwefelsäure ein.

Technisch interessant ist, außer der Nicht-Einwirkung von reiner Schwefelsäure auf Platina, für die Schwefelsäurefabrikation selbst vor allem das Verhalten zu Blei und Gußeisen.

Das Gußeisen wird von concentrirter Schwefelsäure sehr wenig angegriffen, weder in der Kälte, noch in der Hitze. Man wendet daher seit einer Reihe von Jahren unbedenklich gußeiserne Gefäße z. B. zum Kochen der Schwefelsäure mit Silber, zur Darstellung des Nitrobenzols mit einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure, zum Pumpen der Säure mit Luftdruck ꝛc. an. In der Kälte und bei mäßigem Erwärmen wirkt selbst mäßig verdünnte Säure auf das Gußeisen sehr wenig ein; ich habe dasselbe jahrelang zum Pumpen der Kammersäure auf den Gloverthurm, und selbst zum Vorwärmen der Säure für Sulfatfabrikation benutzt.

Es ist auch in der That von Balmain u. Menzies vorgeschlagen worden, Schwefelsäure in eisernen Gefäßen statt der gewöhnlichen Glasflaschen zu versenden, doch soll sie nicht schwächer als 1,65 specif. Gewicht sein, darf keine das Eisen angreifenden Unreinigkeiten enthalten und muß in den Gefäßen von der Luft abgeschlossen sein. Man kann dann selbst Schmiedeeisen anwenden (s. Cap. 13, am Schlusse).

Die Einwirkung der Schwefelsäure auf Blei ist vielfach untersucht worden, und soll hier etwas ausführlicher behandelt werden, weil dieser Gegenstand für die Apparate der Schwefelsäurefabrikation von größter Wichtigkeit ist.

Die bekannteste Untersuchung ist die von Calvert u. Johnson (Compt. rend. LVI, 140; Dingl. Journ. CLXVII, 358; Chem. Centralbl. 1863, 559). Die meisten Metalle werden von Säuren um so schwieriger angegriffen, je reiner sie sind, aber beim Blei scheint dies umgekehrt zu sein. Calvert und Johnson ließen Schwefelsäure von verschiedener Concentration bei gewöhnlicher und höherer Temperatur auf drei verschiedene Bleisorten einwirken, nämlich *A* gewöhnliches Blei (mit 98,8175 Pb, 0,3955 Sn, 0,3604 Fe. 0,4026 Cu), *B* Jungfernblei (mit 99,2060 Pb, 0,0120 Sn, 0,3246 Fe, 0,4374 Cu) und *C* chemisch reines Blei. Es wurden Tafeln von einem Quadratmeter je mit 16 Litern Schwefelsäure begossen und nach zehn Tagen die Menge des gebildeten schwefelsauren Bleies bestimmt. In den ersten vier Versuchen wurde reine englische Schwefelsäure, zu den beiden letzten solche Säure verwendet, wie sie in den Schwefelsäurefabriken erhalten wird, wenn man sie eine Zeit lang bereits in Blei concentrirt hat. Die Temperatur war bei diesen beiden Versuchen 48 bis 50°.

Dichtigkeit der angewendeten Säure	Gewöhnliches Blei g	Jungfern-Blei g	Reines Blei g
I. 1,842 (66° B.)	67,70	134,20	201,70
II. 1,705 (60° B.)	8,35	16,50	19,70
III. 1,600 (56° B.)	5,55	10,34	16,20
IV. 1,526 (50° B.)	2,17	4,34	6,84
V. 1,746 (63° B.)	49,67	50,84	55,00
VI. 1,746 (63° B.)	51,91	54,75	57,41

Das Resultat ist, daß Blei, der gewöhnlichen früheren Annahme entgegen, um so mehr angegriffen wird, je reiner es ist, und zweitens, daß ein energischer Angriff erst bei einer Stärke der Schwefelsäure von mehr als 60° stattfindet.

Mallard (Bull. Soc. Chim. 1874, II, p. 114; Wagner's Jahresber. f. 1875, S. 363) experimentirte mit einem Blei von der Zusammensetzung 99,62 Pb, 0,14 Sb, 0,03 Fe 0,21 unbestimmt, und mit gewöhnlicher Handelssäure. Bei einer Stärke von 61° B. und dem entsprechenden Siedepunkte 205° greift sie das

Blei an, mit Bildung von SO_2 und SO_4Pb. Ueber 61 und bis zu 65,5° B. (Siedepunkt 320°) entsteht daneben noch Schwefel ($SO_2 + 2Pb = S + 2PbO$).

Wichtiger sind die Untersuchungen von Hasenclever (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1872, S. 502; Wagner's Jahresber. f. 1872, S. 239). Er benutzte sehr reines, weiches Mechernicher Blei mit 99,9941 Pb, 0,0006 Ag, 0,0008 Cu, 0,0040 Sb, 0,0005 Fe, das er mit chemisch reiner Schwefelsäure von 54° B. in einem Kolben erwärmte. Schon bei 40° C. stiegen kleine Gasblasen vom Blei auf; bei 80° war eine ganz deutliche Gasentwickelung (von Wasserstoff und Schwefelwasserstoff) zu bemerken, welche sich bei zunehmender Temperatur steigerte. Dasselbe Blei, mit etwas Antimon eingeschmolzen, und wiederum mit der reinen Schwefelsäure von 54° B. erwärmt, veranlaßte erst bei 85° eine kaum sichtbare Gasentwickelung, die sich auch bei 100° nur eben erkennen ließ; erst bei 140° wurde sie stärker. Dies stimmt mit Calvert und Johnson's Versuchen.

Endlich hat Bauer (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1875, S. 210; Wagn. Jahresb. f. 1875, S. 364) denselben Gegenstand näher untersucht. Er wendete verschiedene Bleilegirungen von genau bekannter Zusammensetzung und Schwefelsäure von 66° B. an. Wenn die Säure schon Bleisulfat aufgelöst enthielt, so stieg die Zersetzungstemperatur. Die Resultate waren folgende:

1. Reines Blei. 0,2 g mit 50 cbcm Säure von 66° erwärmt. Bei 175° erste namhafte Gasentwickelung, bei 190° stärker, bei 230 bis 240° wird plötzlich alles Blei in Sulfat verwandelt, welches sich in der Säure löst, unter Auftreten von schwefliger Säure, Wasserstoff und Schwefel.

2. Blei und Wismuth. a. 90 Pb 10 Bi. Einwirkung beginnt bei 150° und erfolgt langsam und ruhig bis 190°, wo dann alles Metall zersetzt ist. b. 96 Pb 4 Bi. Zersetzung rascher als bei a., beendigt bei 130 bis 140°. c. 99,27 Pb 0,73 Bi. Zersetzung plötzlich und vollständig bei 160°.

3. Blei und Antimon. a. 10 Proc. Sb. Langsame und stetige Zersetzung, beginnend bei 190°, endend zwischen 230 bis 240°. b. 5 Proc. Sb. Langsame Zersetzung, beginnend bei 180 bis 190°, beendet bei 220 bis 225°. c. 1 Proc. Sb. Auch hier langsame Zersetzung, erst bei 250° merklich, bei 280° beendet.

4. Blei und Arsen mit 10 Proc. As. Aehnlicher Proceß wie bei 10 Proc. Antimonlegirung, beendet bei 240°.

5. Blei und 1 Proc. Kupfer verhält sich ähnlich wie 1 Proc. Antimonlegirung; bei 250° beginnt stärkere Einwirkung, bei 280° ist alles Metall gelöst.

6. Blei und Platin. a. 10 Proc. Pt. Langsame, unvollständige Zersetzung, beendet bei 280°. b. mit 2 Proc. Pt. Plötzliche Zersetzung vollständig bei 260 bis 280°.

7. Blei und 10 Proc. Zinn. Zersetzungsproceß ähnlich dem des reinen Bleies; Zersetzung plötzlich bei 200° erfolgend.

Danach scheint es, daß geringe Mengen von Antimon und Kupfer das Blei widerstandsfähiger machen, Wismuth aber schädlich wirkt.

Aus der Praxis kann der Verfasser berichten, daß in Nord-England diejenigen Bleiwalzwerke, welche den vielen großen Schwefelsäurefabriken ihr Blei liefern,

eine besondere Sorte als „chemical lead“ liefern, welche aus den wieder eingeschmolzenen alten Bleikammern, Röhren ꝛc. gewalzt ist, wobei natürlich viele Verunreinigungen, besonders auch Antimon aus den Hartblei-Ventilen ꝛc. in das Blei kommen; gerade dies wird aber gern gesehen, weil sich das Kammerblei dann besser hält.

Zweites Capitel.

Analyse der Schwefelsäure.

Qualitativ wird die Schwefelsäure immer am sichersten dadurch erkannt, daß sie, sowohl im freien Zustande als in den Lösungen ihrer Salze, selbst bei sehr großer Verdünnung mit Chlorbarium einen weißen Niederschlag von Bariumsulfat giebt, welcher sich bei irgend größeren Quantitäten bald als schweres Pulver zu Boden setzt, aber bei außerordentlich großer Verdünnung der Flüssigkeit manchmal erst nach einiger Zeit als Trübung derselben auftritt. Das Bariumsulfat ist so gut wie unlöslich in Wasser, Salzlösungen und freien verdünnten Säuren; in concentrirten Säuren ist es einigermaßen löslich, namentlich beim Erhitzen, auch in concentrirter Schwefelsäure selbst. Andererseits kann bei großer Concentration einer schwefelsäurefreien Flüssigkeit, wenn dieselbe viel Salzsäure und namentlich Salpetersäure enthält, durch Zusatz von Chlorbarium ein Niederschlag von Chlorbarium selbst oder von Bariumnitrat entstehen, welcher sich jedoch von Bariumsulfat schon durch sein krystallinisches Aussehen und noch mehr dadurch unterscheidet, daß er beim Verdünnen der Flüssigkeit sofort verschwindet; vom Bariumseleniat ist der Niederschlag von Bariumsulfat durch die Löslichkeit des ersteren in concentrirter Salzsäure beim Kochen, und sein Verhalten vor dem Löthrohre zu unterscheiden. Diese Reaction weist die Schwefelsäure sowohl im freien Zustande als in ihren löslichen Salzen nach, kann dies jedoch natürlich nicht mehr thun, wenn die Schwefelsäure mit organischen Substanzen sich zu „Sulfosäuren“ verbunden hat, weil diese eben weder Schwefelsäure als solche noch wirkliche Sulfate enthalten. Um Schwefelsäure im freien Zustande neben sauer reagirenden Sulfaten zu erkennen, kann man entweder den Umstand benutzen, daß die freie Säure in Weingeist löslich, die Sulfate jedoch darin sämmtlich unlöslich sind, und somit in dem weingeistigen Auszuge der Substanz die Reaction mit Chlorbarium probiren, oder man benutzt die verkohlenden Eigenschaften der concentrirten Schwefelsäure, indem man die Lösung mit sehr wenig Rohrzucker in einem Porcellanschälchen auf dem Wasserbade eindampft und beobachtet, ob eine Schwärzung des Zuckers stattfindet. Jedoch tritt diese Reaction auch bei solchen Salzen der Schwefelsäure ein, welche sehr schwache Basen (Aluminium, Eisen als Ferricum ꝛc.) enthalten; auch von Salzsäure oder Salpetersäure kann man dadurch Schwefelsäure nicht mit Sicherheit unterscheiden, wohl aber von Phosphorsäure,

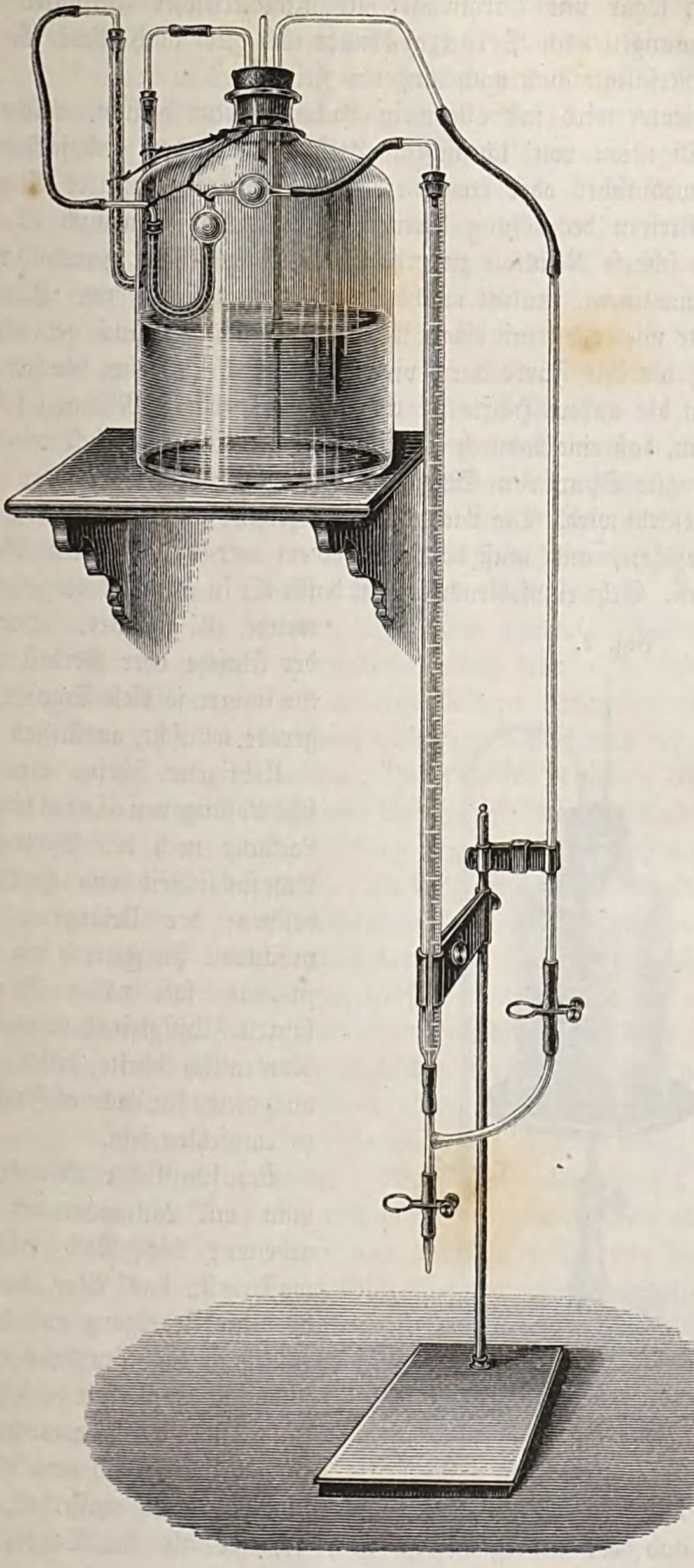
Essigsäure, Weinsäure ꝛc., in denen man auf diese Weise den geringsten Schwefelsäuregehalt nachweisen kann. Am besten reagirt man auf freie Schwefelsäure (wie überhaupt auf freie starke Säuren) mit einem Azofarbstoffe, wie dem Anilingelb (Amidoazobenzol), dem Tropäolin, dem Orange von Poirier ꝛc.; diese werden durch Metallsalze nicht verändert, wohl aber sofort durch die geringste Menge freier starker Säuren. Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Essigsäure ꝛc. wirken auf sie nicht ein (vergl. S. 43).

In unlöslichen Sulfaten erkennt man die Schwefelsäure nach ihrer Aufschließung durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien, oder durch Kochen mit concentrirten Lösungen derselben, und darauf folgendes Filtriren der gebildeten Alkalisulfatlösung von den unlöslichen Carbonaten. Oder mit dem Löthrohre auf Kohle durch Bildung von Schwefelnatrium, nach bekannten Methoden.

Die quantitative Bestimmung der freien Schwefelsäure findet für technische Zwecke wohl ausnahmslos durch maßanalytische Methoden oder durch das Aräometer statt. In beiden Fällen werden natürlich Verunreinigungen mit anderen Substanzen störend wirken, können aber für technische Zwecke, wie von Kolb (s. o.) nachgewiesen worden ist, fast immer vernachlässigt werden. Die aräometrische Bestimmung der Schwefelsäure ist oben (S. 20) ausführlich besprochen worden, und soll hier nur noch einmal darauf aufmerksam gemacht werden, daß man bei Anwendung des Aräometers die Temperatur durchaus nicht vernachlässigen darf. Man kann sich zur Reduction von dessen Angaben der von Bineau gegebenen Tabelle oder Formel (S. 22) bedienen; besser jedoch ist es, die Säure in dem Laboratorium auf eine der Normaltemperatur (15^0) nahekommende Temperatur zu bringen, resp. bei heißer Säure durch Einstellen in kaltes Wasser die Abkühlung zu beschleunigen.

Die volumetrische Bestimmung der freien Schwefelsäure geschieht gewöhnlich durch eine Normallösung von Kali, Natron oder Ammoniak, mit Anwendung von Lackmustinctur als Indicator. Je nach der gewünschten Schärfe der Bestimmung nimmt man eine eigentliche Normallösung (d. h. eine solche, welche im Liter ein Aequivalent in Gramm ausgedrückt enthält), oder eine halbe oder Zehntel-Normallösung ꝛc. Von manchen wird das Ammoniak vorgezogen, weil es nur wenig Kohlensäure anzieht, welche die Reaction mit Lackmus weniger scharf macht; doch spricht dagegen der Umstand, daß, wie es schon der Geruch ergiebt, diese Lösung sich durch Abdunsten von Ammoniak verändert. Quantitativ macht dies allerdings bei verdünnten Lösungen (man sollte nie über Halbnormal-Ammoniak gehen) und in verschlossenen Flaschen äußerst wenig aus; für scharfe Bestimmungen wird man es doch nicht gern nehmen. Mohr zieht dem handlicheren, reineren und billigeren Aetznatron das Aetzkali vor, weil das erstere den Büretten Risse beibringe. Ich kann dies allerdings aus der Erfahrung bestätigen, muß aber hinzusetzen, daß ich eine solche beinahe von oben bis unten gerissene Bürette noch zwölf Jahre nachher ohne allen Nachtheil unaufhörlich mit Aetznatronlösung gebraucht habe, und daß dieselbe noch jetzt fungirt. Man wendet übrigens zweckmäßig, um die Kohlensäure möglichst abzuhalten, einen Apparat an, in welchen die einströmende Luft der Kohlensäure beraubt werden muß. Eine sehr zweckmäßige Form desselben zeigt die Figur 1.

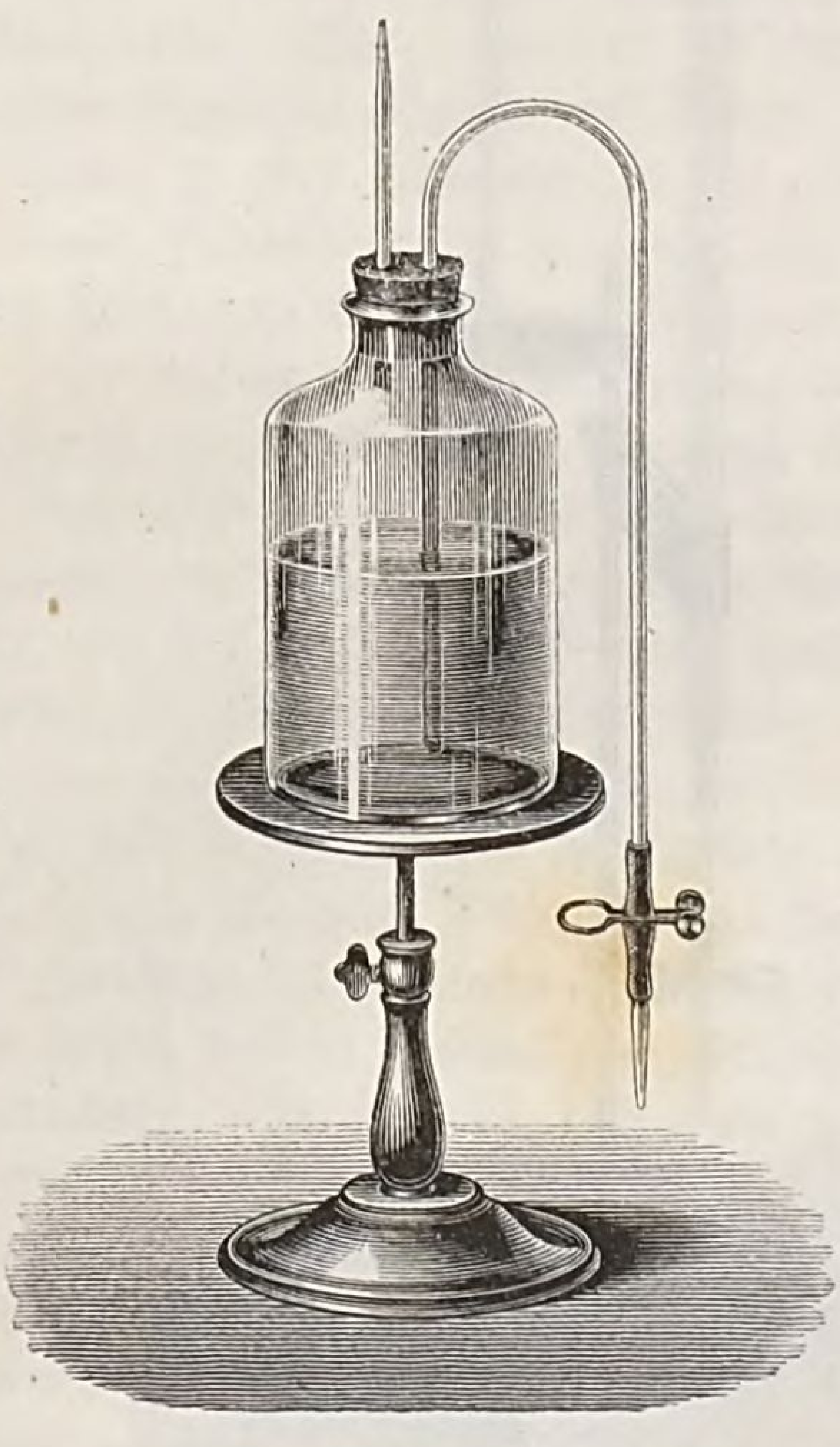
Fig. 1.



Im agriculturchemischen Laboratorium des Polytechnikums in Zürich wird dieser Apparat sogar mit Barytwasser als acidimetrischer Flüssigkeit (z. B. in Stickstoffbestimmungen nach Pelouze) benutzt und giebt nach Prof. E. Schulze völlig genaue Resultate auch nach längerer Zeit.

Als Indicator wird fast allgemein Lackmustinctur benutzt, welche man sich selbst durch Digestion von käuflichem Lackmus mit dem sechsfachen Gewicht Wasser bei gewöhnlicher oder etwas erhöhter Temperatur, klares Abgießen und schließliches Filtriren der Lösung bereitet; zuweilen setzt man auch etwas Weingeist zu. Um scharfe Resultate zu erhalten, muß man die gewöhnlich zu stark alkalische Lackmustinctur neutral machen, indem man sie in zwei Hälften theilt, und eine Hälfte wiederholt mit einem in verdünnte Salpetersäure getauchten Glasstabe umrührt, bis ihre Farbe durch violett in reines Roth eben übergegangen ist; man setzt dann die andere Hälfte zu und die violett-blaue Mischung soll dann so empfindlich sein, daß eine dadurch ziemlich stark gefärbte Quantität reinen Wassers durch die geringste Spur von Säure deutlich roth, durch eine Spur von Alkali deutlich blau gefärbt wird. Die Lackmustinctur zersetzt sich beim Aufbewahren in geschlossenen Gefäßen, und muß daher in einem nur lose bedeckten Gefäße aufbewahrt werden. Sehr empfehlenswerth ist dafür die in Figur 2 dargestellte Form, welche es gestattet, ohne Neigung der Flasche oder Verlust von Tinctur immer so viele Tropfen, als man gerade wünscht, ausfließen zu lassen.

Fig. 2.



Uebrigens scheint eine alkoholische Lösung von Corallin vor dem Lackmus noch den Vorzug größerer Empfindlichkeit und Haltbarkeit zu besitzen; der Uebergang aus dem prachtvoll Purpurroth der alkalischen in das fast völlig Farblose der sauren Flüssigkeit ist ungemein scharf. Namentlich dürfte dieser Indicator auch vielen für Lackmus Farbenblinden zu empfehlen sein.

Bei künstlicher Beleuchtung kann man mit Lackmustinctur nicht gut arbeiten; das Roth erscheint fast wasserhell, das Blau dunkelviolett, aber der Uebergang aus dem Weinrothen in das Purpurne u. s. w. ist nicht mit Sicherheit zu sehen. Man kann sich durch monochromatisches Licht helfen; wenn man die Beleuchtungsflamme mit Kochsalz gelb färbt, so erscheint das Roth wasserhell, das Blau tiefschwarz, und der Uebergang ist noch schärfer als bei Tageslicht wahrzunehmen.

In neuester Zeit ist von W. v. Miller (Deutsch. chem. Ges. XI, 460) als Indicator für Alkalimetrie und Acidimetrie das Tropäolin in Vorschlag gebracht worden, ein von O. N. Witt entdeckter und von der Firma Williams, Thomas und Dower in London in den Handel gebrachter Theerfarbstoff. Die mit 0 0 bezeichnete Marke eignet sich dazu am besten; man braucht davon eine wässerige Lösung von 0,1 Procent Gehalt, von welcher auf je 50 ccm der zu analysirenden Flüssigkeit 2 ccm genommen werden. Diese Lösung giebt mit alkalischen Flüssigkeiten eine hellgelbe Färbung, welche beim Zutropfen von Säure plötzlich in Gelbroth umschlägt, so wie der geringste Ueberschuß von Säure vorhanden ist; der nächste Tropfen (welcher aber nicht mehr einzurechnen ist) führt die Farbe in entschiedenes Roth über. Der Farbenwechsel ist sehr scharf, hat aber an sich keine größere Schärfe als der bei Lackmus eintretende. Der entschiedene Vorzug des Tropäolins vor dem Lackmus ist aber der, daß die gelbe Farbe der wässerigen Lösung des ersteren weder durch saure kohlensaure Salze, noch durch freie Kohlensäure verändert wird. Man kann daher die kohlensauren Alkalien ohne Erwärmen damit titriren, und mithin statt einer Normallösung von Aetzalkalien mit derselben Leichtigkeit eine solche von kohlensaurem Natron zur Titrirung von Säuren benutzen. Auch hat die Tropäolinlösung die Annehmlichkeit, nicht, wie Lackmus, durch viele neutrale Metallsalze, sondern nur durch freie Säuren geröthet zu werden, so daß man also Spuren derselben z. B. in Thonerde-, Eisenoxyd- und anderen Salzen nachweisen und bestimmen kann. — Ich kann die Tropäolinlösung nach eigenen Versuchen bestens empfehlen, habe aber gefunden, daß auch viele andere „Azofarbstoffe“ denselben Dienst verrichten, und kann von diesen namentlich das Poirier'sche Orange, sowie das Anilingelb (Amidoazobenzol — dieses ist in weingeistiger Lösung zu gebrauchen) empfehlen; bei dem ersteren ist der Farbenwechsel noch schärfer als bei dem Tropäolin, und das letztere ist viel weniger empfindlich gegen Schwefelwasserstoff, als die meisten anderen Azofarbstoffe, was freilich erst beim Titriren der Soda sehr ins Gewicht fällt.

Der Titre der Normalalkalilösung selbst wird am besten mit einer Normalsäure gestellt (Schwefelsäure, Oxalsäure oder Salzsäure), und diese selbst ihrerseits wird wiederum am bequemsten durch geglühtes chemisch reines Natriumcarbonat geprüft, das man sich unschwer verschaffen oder selbst bereiten kann, z. B. durch Auswaschen und Glühen von Natriumbicarbonat, das übrigens häufig schon chemisch rein in den Apotheken 2c. vorkommt. Wenn eine als chemisch rein gekaufte Soda sich ohne allen Rückstand löst, und durch die gewöhnlichen Reagentien kein Chlor und keine Schwefelsäure, oder nur unwägbare Spuren davon, erkennen läßt, so kann man sie nach mäßigem Glühen sofort zur Titrestellung der Normalsäure benutzen. Bei Anwendung von Tropäolin oder ähnliche Azokörper als Indicator wird man aber diesen Umweg ersparen und die reine Soda selbst als Normallösung, nämlich 53 g im Liter, für genauere Bestimmungen in größerer Verdünnung anwenden.

Als Normalsäure selbst wird in den meisten Fabriken wohl Schwefelsäure benutzt, und es ist auch in der That gegen diese durchaus nichts einzuwenden, als daß man damit nur Alkalien, nicht aber solche Körper titriren kann, welche unlösliche Sulfate geben. Ein ähnlicher Vorwurf läßt sich aber auch der von Mohr so

warm empfohlenen Oxalsäure machen, welche als allgemein zu gebrauchende alkalimetrische Flüssigkeit in Fabriken wohl darum nicht zu empfehlen ist, weil sie einmal in „reinem“ Zustande ziemlich kostspielig ist, weil zweitens ihre Haltbarkeit in verdünnten Lösungen durchaus keine unbegrenzte ist, und weil drittens auch die sogenannte „reine“ Oxalsäure keine Garantie auch nur ihrer Reinheit, geschweige denn ihres Mehr- oder Wenigergehaltes an Wasser bietet. Trotz der umständlichen von Mohr empfohlenen Reinigung derselben kann man sich doch auf die Oxalsäure als Grundlage der Alkalimetrie, resp. Acidimetrie, durchaus nicht verlassen, und wenn dieser Beweggrund für ihre Anwendung wegfällt, so bleibt eigentlich nur noch derjenige, daß die Oxalsäure außer für die Alkalimetrie auch noch wichtige Dienste als Titreflüssigkeit gegenüber dem Chamäleon, in der Braunsteinanalyse, neuerdings in der Analyse der Weldon'schen Flüssigkeiten spielt. Man wird aber sicher am besten thun, dafür eine besondere Bürette zu bestimmen und sich zu den täglichen Analysen der Soda rc. der Schwefelsäure oder auch der Salzsäure als Maßflüssigkeit zu bedienen. Die Salpetersäure hat vor der letzteren noch den Vorzug, daß man nach Neutralisirung mit derselben in derselben Flüssigkeit das Chlor durch Silbernitrat bestimmen kann, wie es bei der Analyse der Soda noch näher erklärt werden wird; man findet aber, daß bei ihrem Gebrauche die metallenen Quetschhähne sehr leiden; man muß also andere Formen derselben oder Glashahnbüretten anwenden.

Da man in einem Laboratorium doch sehr häufig Controlen von Normalsäuren vorzunehmen hat, so empfiehlt es sich, auch wenn man nicht eine solche Lösung ohnehin zur Titrirung mit Tropäolin rc. gebraucht, gleich 53 Gramm geglühten reinen Natriumcarbonats abzuwägen, zu einem Liter Flüssigkeit aufzulösen, diese Lösung in einer Flasche mit Glasstopfen aufzubewahren und von der Flüssigkeit für jede Titrirung, je nach Bedarf, 10, 20 oder 50 cbcm mit einer Pipette zu entnehmen, nachdem man die Flasche vorher geschüttelt hat, um etwa nach den oberen Wänden abgedunstetes Wasser wieder aufzunehmen. Für recht genaue Bestimmungen ist es doch besser, jede Portion Natriumcarbonat gleich nach dem Glühen und Erkalten aus dem Plazintiegel in das Becherglas abzuwägen, da man nie so genau messen als wiegen kann, schon darum, weil die Meßapparate höchst selten ganz genau mit einander stimmen. Es ist trotz der dadurch verursachten Mühe sehr zu empfehlen, daß man einmal die Pipetten mit den Meßkolben aller Größen vergleiche, um sich zu überzeugen, daß die ersteren wirklich genau in den letzteren aufgehen; daß man zweitens die Büretten genau calibrirt, wobei man sehr häufig finden wird, daß die oberen Theile von den mittleren und unteren um mehrere Procente divergiren, also einen entsprechenden Fehler erzeugen, und natürlich auch den Vergleich zwischen den Büretten und anderen Meßgefäßen wieder anzustellen; und drittens, daß man die Maaße der Büretten, Pipetten rc. mit den durch die Wage gefundenen Gewichten destillirten Wassers vergleiche. Man wird sich wundern, welche Abweichungen von der Wirklichkeit selbst Apparate aus renommirten Handlungen dabei zeigen; Abweichungen, welche grobe Fehler in den Analysen verursachen und zu unangenehmen Irrthümern und Streitigkeiten mit anderen Analytikern Veranlassung geben können. Bei den Gewichten aus renommirten Handlungen kann man sich dagegen fast immer darauf verlassen, daß

ihre Abweichungen von der Wahrheit zu gering sind, um in Anschlag gegenüber den anderen Versuchsfehlern zu kommen.

Die Normalsäure wird nun nach Aequivalenten gestellt, nicht nach Molecülen, d. h. wenn es Schwefelsäure oder krystallisirte Oxalsäure ist, so wird sie $^1/_2$ mal das Moleculargewicht derselben in Gramm enthalten, also 49 g resp. 63 g, weil diese Säuren zweiwerthig sind, dagegen von Salzsäure oder Salpetersäure, welche einwerthig sind, das ganze Moleculargewicht, also 36,46 g HCl oder 63 g NO_3H. Man probirt erst nach vorläufiger, nicht ganz ausreichender Verdünnung der Säure, wie viel Cubikcentimeter davon zur Neutralisirung einer bestimmten Menge Natriumcarbonat nöthig sind, berechnet darnach, wie viel Wasser man zusetzen muß, um genaue richtige Normalsäure zu erhalten, und überzeugt sich nach geschehener Mischung durch nochmaliges, wiederholtes Titriren mit Natriumcarbonat von ihrer Richtigkeit. Man nehme dabei nicht weniger als 2 oder 3 g Natriumcarbonat; wenn man eine Normallösung des letzteren anwendet (= 53 g im Liter), so nehme man z. B. je 50 ccm davon, welche dann genau 50 ccm der Normalsäure sättigen sollen. Man setzt zu der alkalischen Lösung einige Tropfen neutrale Lackmustinctur bis zur deutlichen Bläuung, dann so viel Säure, bis ein starkes Brausen eintritt, und erhitzt dann zum Kochen; darauf setzt man zu der heißen Flüssigkeit allmälig mehr Säure, so lange bis die blaue Farbe durch das Violett und Rothviolett der Kohlensäurefärbung in das Hellroth der Schwefelsäurefärbung übergegangen ist. Die durch den Säurezusatz abgekühlte Flüssigkeit muß immer wieder erhitzt werden; man findet oft, daß nach minutenlangem Kochen die schon anscheinend rothe Flüssigkeit wieder violett und dann blau wird. Wenn man mit ganz kochenden Flüssigkeiten arbeitet, so kann man über den Punkt, wo das reine Roth eintritt, auch nicht um einen Tropfen in Zweifel sein. Alle diese Umstände erspart man bei Anwendung von Tropäolin rc. als Indicator und kalter Titrirung.

Wenn man nun einmal eine ganze richtige Normalsäure hat, so stellt man sich aus ihr mit aller Leichtigkeit das Normalalkali dar, also Ammoniak, Natronlauge oder Kalilauge (s. oben S. 40), und braucht dann diese zur acidimetrischen Prüfung der Schwefelsäure. Concentrirte Schwefelsäure muß dafür natürlich vorher in gewöhnlicher Weise verdünnt werden, um die zu heftige Reaction zu vermeiden.

Die Bestimmung der Schwefelsäure in Sulfaten wird erst weiter unten beschrieben werden, wo es sich um die Analyse der Pyrite handelt.

Die Verunreinigungen der Schwefelsäure werden auf folgende Weise qualitativ erkannt. Ein Rückstand beim Abdampfen der Schwefelsäure im Platintiegel kann enthalten: Sulfate der Alkalien (selten Kali, öfters Natron), des Kalks, des Aluminiums, des Eisens, des Bleies; selten kommen Kupfer, Zink oder andere Metalle in nachweisbarer Menge vor. Man prüft auf die einzelnen Substanzen nach den gewöhnlichen analytischen Methoden; das Eisen wird sich schon durch die Färbung des Rückstandes nach dem Glühen verrathen, und kann übrigens in der Säure selbst, ohne Abdampfen, durch die gewöhnlichen Reagentien, wie Ferrocyankalium, Rhodankalium u. s. w., nachgewiesen werden. Blei zeigt sich oft schon beim Verdünnen concentrirter Schwefelsäure mit Wasser als weißer

Niederschlag von Sulfat; ferner durch Zusatz von 1 bis 2 Tropfen Salzsäure, wobei sich weiße Wolken bilden, welche durch mehr Salzsäure oder beim Erhitzen verschwinden, sicherer durch Versetzen (auch verdünnter) Säure mit dem drei bis vierfachen Volum starken Alkohols. Der Niederschlag ist natürlich weiter zu prüfen, z. B. durch Reduction auf Kohle vor dem Löthrohre zu metallischem Blei, durch Befeuchten mit Schwefelammonium, welches es schwärzt u. s. w. Selen kann in verdünnter Schwefelsäure durch Reduction mit SO_2 oder durch Fällung mit Schwefelwasserstoff gefunden werden; das gelbe Schwefelselen unterscheidet sich von Schwefelarsen durch seine Unlöslichkeit in Ammoniak und durch sein Verhalten vor dem Löthrohr. Siehe über Selen auch unten bei der Prüfung auf Säuren des Stickstoffs. Thallium wird mit Sicherheit nur durch das Spectroskop erkannt. Arsen wird erkannt durch Schwefelwasserstoff in verdünnter Lösung; sicherer durch die Reinsch'sche Probe: Verdünnen mit gleichen Maßtheilen Wasser und reiner Salzsäure und Eintauchen von blankem Kupferblech, welches sich nach gelindem Erwärmen mit einem fest anhaftenden schiefergrauen Ueberzuge beschlägt, der nach Lippert eine Verbindung von Kupfer mit Arsen, $Cu_5 As_2$, ist. Wenn das Arsen als Arsensäure vorhanden ist, tritt die Reaction erst nach längerem Erwärmen ein. Ferner durch den allbekannten Marsh'schen Apparat, in welchem durch reines Zink und Wasser das Arsen als Arsenwasserstoffgas entwickelt und durch Reduction im glühenden Rohr oder durch das Anzünden des Gases und das Absetzen von Flecken auf in die Flamme gehaltenen Porcellanscherben nachgewiesen wird. Bei der Schwierigkeit sich völlig arsenfreies Zink zu verschaffen empfiehlt es sich, statt des Zinkes Aluminiumblech anzuwenden. Es kann arsenige Säure neben Arsensäure vorhanden sein, was man durch Neutralisation mit Ammoniak und Fällung mit Magnesiamischung ermitteln kann; der Niederschlag, wenn ein solcher vorhanden ist, muß die Arsensäure, das Filtrat die arsenige Säure enthalten. Die Marsh'sche Reaction wird übrigens sowohl durch die Gegenwart von schwefliger Säure als von salpetriger, Salpetersäure 2c. gestört.

Von flüchtigen Substanzen kann die Schwefelsäure enthalten: Salzsäure (durch Kochsalzgehalt des Salpeters), nachzuweisen nach Verdünnung der Schwefelsäure durch Silbernitrat (Silbersulfat ist auch sehr schwer löslich); Flußsäure, nachzuweisen durch Erwärmen in einer Platinschale, welche mit einer wachsüberzogenen und darin eingeritzte Figuren enthaltenden Glasplatte bedeckt ist; Schweflige Säure, wird erkannt durch Entfärbung einer schwach gebläuten Jodstärkelösung, oder in sehr scharfer Weise durch Reduction mit Zink oder Aluminium zu Schwefelwasserstoff, den man seinerseits durch die Bräunung von Bleipapier oder durch die purpurrothe Färbung einer alkalischen Lösung von Nitroprussidnatrium erkennt. Die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs sind in technischer Schwefelsäure fast immer vorhanden. Am einfachsten und bei sorgfältiger Ausführung fast so genau wie durch irgend eine andere Probe werden sie erkannt, entweder durch Entfärbung eines Tropfens verdünnter Indigsolution beim Erwärmen, oder indem man auf die in einem Proberohr enthaltene Schwefelsäure eine Lösung von Eisenvitriol vorsichtig aufgießt, so daß sich die Flüssigkeiten nicht mischen. Bei Anwesenheit von Spuren von salpetriger Säure oder der höheren

Stickoxyde wird schon ein brauner Ring an der Berührungsstelle entstehen, bei größerem Gehalte daran färbt sich die Eisenvitriollösung dunkelschwarz, nach einiger Zeit aber entfärbt sie sich wieder, namentlich wenn sie durch die Reaction warm geworden ist. (Auch Selen giebt mit Eisenvitriol einen ähnlichen rothen Ring wie Spuren von Säuren des Stickstoffs, aber statt daß die Färbung allmälig verschwindet, verwandelt sie sich beim längeren Stehen in einen rothen Niederschlag am Boden des Proberohres.) Die salpetrige und Untersalpetersäure werden auch an der Bläuung von jodkaliumhaltigem Stärkekleister erkannt. Wohl das schärfste aller Reagentien auf Salpetersäure u. s. w. ist das Diphenylamin (Kopp, Ber. d. Berl. chem. Ges. 1872, S. 284); ein wenig davon wird auf einem Uhrglase oder in einem Kelchglase mit der Schwefelsäure übergossen, der man, wenn sie concentrirt ist, einige Tropfen Wasser zusetzt; es erzeugt sich dann beim Umrühren mit einem Glasstabe bei Gegenwart der kleinsten Spuren von Salpetersäure oder anderer Stickstoffoxyde eine prachtvoll blaue Färbung, welche jedoch nach einiger Zeit vorübergeht. Noch genauer ist die Reaction mit dem von Graebe und Glaser entdeckten Carbazol, welches mit Spuren von Salpetersäure 2c. eine intensiv grüne, bleibende Färbung giebt.

Um die gasförmigen Verunreinigungen der Schwefelsäure sicher und schnell nachzuweisen, bedient sich Warington folgenden Verfahrens. Er schüttelt ein Kilogramm der Säure (ohne Verdünnung) in einer nur halb damit angefüllten Flasche mit Glasstopfen heftig um, wodurch sich die in der Flasche enthaltene Luft mit den in der Säure aufgelösten Gasen sättigen muß. Man kann dann schweflige Säure durch Entfärbung von frisch bereitetem Jodstärkepapier (durch Eintauchen von Stärkepapier in Jodwasser erhalten) und die gasförmigen höheren Oxyde des Stickstoffs umgekehrt durch Bläuung eines mit Jodkaliumlösung getränkten Stärkepapiers nachweisen. Nur wenn schweflige Säure in solchem Ueberschusse vorhanden wäre, daß es das in der zweiten Reaction gebläute Papier wieder entfärben könnte, würde die Reaction nicht zutreffen. Schwefelwasserstoff würde ebenso wie schweflige Säure wirken; beide können allerdings spurenweise selbst neben höheren Oxyden des Stickstoffs vorkommen.

Zur quantitativen Bestimmung der fremden Bestandtheile einer Schwefelsäure muß man besondere Portionen für die leichtflüchtigen resp. gasförmigen und die nichtflüchtigen Bestandtheile verwenden. Zur Bestimmung der letzteren verdünnt man eine größere Menge Schwefelsäure (bis 500 g) mit Wasser, leitet schweflige Säure ein, um das Arsen zu Trioxyd zu reduciren, vertreibt die schweflige Säure durch längeres Kochen und übersättigt nun mit Schwefelwasserstoffgas. Der Niederschlag kann Schwefelblei, Schwefelarsen, seltener Schwefelantimon, noch seltener Schwefelkupfer, Platin 2c. enthalten. Man muß die Sulfide nach den bekannten, nicht ganz einfachen Methoden der Gewichtsanalyse trennen. Das Blei läßt sich schon so gut wie ganz durch größere Verdünnung der Säure vorher abscheiden und man achtet dann meist nur auf das Arsen, welche sich z. B. durch Titriren des Schwefelarsens mit Jodlösung volumetrisch bestimmen läßt. Im Filtrate von dem Schwefelwasserstoffniederschlag kann man dann Eisenoxyd, Kalk, Thonerde, Alkalien 2c. wie gewöhnlich bestimmen.

Die schweflige Säure kann, wenn sie überhaupt in bestimmbarer Menge

vorhanden ist, durch eine Jodlösung nach Bunsen's Methode bestimmt werden. Die Säuren des Stickstoffs (salpetrige, Untersalpetersäure, Salpetersäure) können nicht leicht in bestimmbarer Menge gleichzeitig mit schwefliger Säure vorhanden sein; ihre Menge ist dagegen sehr erheblich (bei Abwesenheit von schwefliger Säure) in Zwischenproducten der Fabrikation („Nitrose") und die Bestimmungsmethoden für dieselbe sind daher von großer Wichtigkeit. Auch in der Kammersäure und concentrirteren Producten findet sich viel öfter Salpetersäure und ihre weniger sauerstoffreichen Verwandten, wenn auch in kleiner Menge, als schweflige Säure, und in diesem Falle ist die Bestimmung selbst kleiner Mengen von Wichtigkeit, weil dieselben beim Eindampfen der Säure in Platingefäßen sehr schädliche Wirkung äußern.

Zunächst, was das Stickoxyd, NO oder N_2O_2, betrifft, so hat schon Cl. Al. Winkler (s. Untersuchungen über die chemischen Vorgänge ꝛc. 1867, S. 7) erwiesen, daß es von Schwefelsäurehydrat nicht absorbirt wird. Kolb hat auch Versuche mit Säuren verschiedener Concentration angestellt und gefunden (Bull. Soc. industr. Mulh. 1872, p. 225), daß Säure von 1,841 keine Spur von NO absorbirt; Säure von 1,749 und 1,621 nur Spuren davon (2 bis 6 mg auf 100 g Säure); Säure von 1,426 absorbirt 0,017 g NO auf 100 g, solche von 1,327: 0,020 g auf 100 g. In der Praxis wird man also namentlich bei den stärkeren Säuren auf das Stickoxyd gar keine Rücksicht zu nehmen brauchen, da es doch nicht in bestimmbarer Menge vorhanden sein kann, und kann sich auf die Bestimmung der eigentlichen Säuren des Stickstoffs beschränken. Von diesen wird man aber wieder nur auf salpetrige Säure und Salpetersäure Rücksicht zu nehmen brauchen; die Untersalpetersäure wird bei den Analysen, wo die Flüssigkeiten sehr verdünnt sind, sich wie ein Gemenge aus diesen beiden Säuren verhalten. Was die neuerdings als Nitrosulfonsäure — $SO_2(OH)(NO_2)$ — angesprochenen „Kammerkrystalle" betrifft, deren Lösung in Schwefelsäure als „Nitrose" eine große Rolle in der Schwefelsäurefabrikation spielt, so ist allerdings von Rammelsberg und Philipp nachgewiesen worden (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1872, S. 310), daß dieselben in Berührung mit Wasser $^1/_4$ ihres Stickstoffs als NO, $^5/_8$ desselben als NO_2H und $^1/_8$ desselben als NO_3H abgeben; daß beim Verdünnen der Auflösung derselben in Schwefelsäure genau dieselbe Reaction eintritt, ist noch nicht nachgewiesen; jedenfalls aber verhält sich eine solche Lösung, bei Ueberschuß eines Oxydationsmittels, als ob sich die Verbindung $SO_2(OH)(NO_2)$ mit H_2O zu $SO_2(OH_2) + NO_2H$ umgesetzt hätte. Wenn freilich die Verdünnung mit Wasser vor Zusatz des Oxydationsmittels stattfindet, so scheint allerdings ein Theil der Stickstoffverbindungen als NO zu entweichen, ein anderer in NO_3H verwandelt zu werden (s. unten).

Zunächst hätten wir die Methoden zu besprechen, welche salpetrige und Salpetersäure gemeinschaftlich bestimmen, wobei man das Resultat als N_2O_3, N_2O_5 oder NO_3H ꝛc. nach Belieben berechnen kann; häufig wird es bei technischen Bestimmungen sogar auf NO_3Na umgerechnet, weil der Natronsalpeter eben das direct angewendete Rohmaterial ist, auf dessen Verbrauch es wesentlich ankommt.

Von den vielen für diesen Zweck vorgeschlagenen Methoden führe ich nur diejenigen an, welche für technische Zwecke Anwendung finden können.

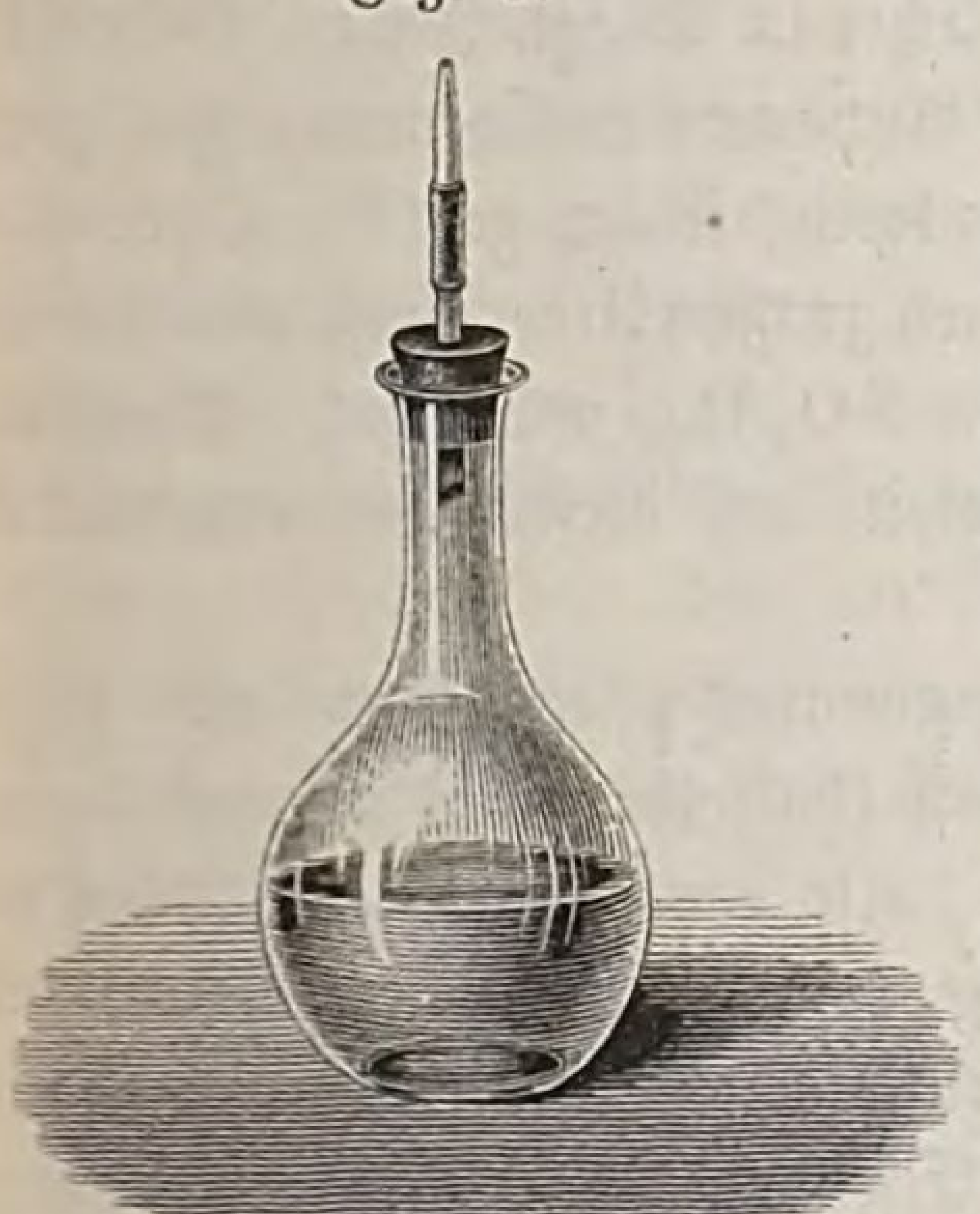
1. Die Methode von Pelouze, modificirt von Fresenius u. A., eignet sich zwar nur zur Bestimmung der Salpetersäure, wird aber auch bisweilen für ein Gemenge derselben mit salpetriger Säure benutzt, nachdem man die letztere in Salpetersäure umgewandelt hat, z. B. durch Chlor, Kaliumdichromat, Kaliumpermanganat 2c. Man muß natürlich im ersteren Falle den Ueberschuß des Chlors durch Kochen entfernen, was immerhin seine Schattenseiten hat, wegen möglicher Verflüchtigung von Salpetersäure; in den beiden letzteren Fällen darf man nur die genau richtige Menge des Reagens zusetzen, was durch die eintretende Farbenänderung namentlich beim Kaliumpermanganat sehr scharf zu erreichen ist.

Die Methode von Pelouze beruht darauf, daß freie Salpetersäure das Eisenchlorür nach folgender Gleichung oxydirt:

$$6\,FeCl_2 + 2\,NO_3H + 6\,HCl = 3\,Fe_2Cl_6 + 2\,NO + 4\,H_2O.$$

Es wird eine genau bekannte Menge Eisenchlorür genommen, und der durch obige Reaction nicht in Anspruch genommene Ueberschuß desselben durch Kaliumpermanganat (oder nach Fresenius durch Kaliumbichromat) bestimmt. Diese Methode litt an mehreren Fehlerquellen, namentlich daran, daß eine Regeneration von höheren Stickstoffoxyden durch Berührung des bei der Reaction gebildeten Stickoxydes mit Luft stattfand. Fresenius hat das Verfahren durch einige Modificationen, namentlich dadurch, daß er die Operation in einem Kohlensäurestrom vornimmt, zu einem ganz genauen gemacht, doch ist sein Apparat für technische Laboratorien etwas complicirt, und es lassen sich nach meinen Erfahrungen ganz ebenso genaue Resultate mit dem einfachen Apparate Fig. 3 erreichen. Es ist dabei von der Anwendung des Eisenchlorürs abgesehen, weil bekanntlich die Chamäleon-Titrirung bei Anwesenheit von Salzsäure nicht immer genaue Resultate giebt, und schwefelsaures Eisen dafür substituirt. Ein Kochkolben von etwa 200 ccm Inhalt ist mit einem guten Korke oder Kautschukstopfen verschlossen, durch welchen ein circa 3 cm langes Glasrohr geht, welches dicht unter dem Stopfen, am besten schief geschnitten, abschneidet; an seinem oberen Ende trägt es ein Bunsen'sches Kautschukventil, nämlich ein Stückchen dickwandiges Kautschukrohr, dessen oberes Ende durch ein Stückchen massiven Glasstabes verschlossen ist, und welches einen scharfen Längsschlitz von etwa 1 cm Länge enthält. Dieser Schlitz erlaubt zwar Gasen und Dämpfen den Austritt, aber nicht den Eintritt, indem sich dann seine Ränder um so dichter auf einander schließen, je mehr die Luft in dem Kochkolben verdünnt ist; in der Regel klappt der Schlauch dann zusammen. Diese einfache Vorrichtung ersetzt vollkommen die Retorte mit Kohlensäureapparat 2c. des Fresenius'schen Verfahrens, und ist auch noch handlicher als die von ihm in seiner Quantitativen Analyse, 6. Auflage, Bd. I, S. 275 angegebene Vorrichtung. Man bringt in den Kolben eine gewisse Menge des

Fig. 3.



feinsten Klavierdrahtes (natürlich muß man darauf sehen, daß man nicht etwa Stahldraht erhalte; noch besser ist der feinste, sogenannte „Blumendraht", welcher zur Anfertigung von künstlichen Blumen gebraucht wird), z. B. 1 g genau abgewogen, und übergießt diese mit reiner verdünnter Schwefelsäure. Um ganz sicher zu gehen, ist es gut, gerade vor dem Aufsetzen des Stopfens 1 bis 2 g Natriumbicarbonat in den Kolben zu werfen, wobei die Luft durch Kohlensäure verdrängt wird. Man setzt nun den Kork mit Glasrohr und Kautschukventil auf, und befördert die Auflösung des Eisens durch mäßige Erwärmung; zuletzt kocht man, bis die Flüssigkeit ganz klar geworden ist. Dann nimmt man die Lampe weg, läßt erkalten, was man sogar durch Abkühlen mit kaltem Wasser befördern darf; das Ventil verhindert, daß dabei Luft von außen eintrete und die Eisenvitriollösung oxydire. Nach dem Erkalten tritt dies, bei überschüssiger Säure, während der Versuchsdauer in merklichem Maßstabe absolut nicht ein; der Kork wird dann entfernt, und der Inhalt des Kolbens, nach Verdünnung desselben auf circa 200 ccm, mit einer Lösung von Kaliumpermanganat (Chamäleon) aus einer Bürette versetzt, bis eben die rosenrothe Farbe eingetreten ist, was man am besten auf einer weißen Unterlage erkennen kann. Man findet dann den Wirkungswerth des letzteren gemäß der folgenden Reaction:

$$10\,FeSO_4 + 2\,KMnO_4 + 8\,SO_4H_2 = 5\,Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O.$$

Man muß dabei noch in Anschlag bringen, daß der Klavierdraht nicht chemisch reines Eisen ist, sondern, nach Fresenius, nur 99,6 Procent Fe enthält; man muß also entweder gleich die entsprechende Menge Draht (z. B. 1,004) abwägen, oder den gefundenen Quotienten mit 0,996 multipliciren. In den Berichten der Berl. chem. Ges. X, 1073 (ausführlicher in Dingl. Journ. CCXXV, 182) habe ich nachgewiesen, daß man mit diesem Apparate vollkommen genügend genaue Bestimmungen der Salpetersäure vornehmen kann; jedoch geht die Operation ganz ungemein langsam vor sich, wenn man nicht einen großen Ueberschuß von Säure, z. B. 20 Gewichtsprocent der ganzen Flüssigkeit an SO_4H_2, anwendet. Anderenfalls muß man so lange kochen, bis die Flüssigkeit auf diesen Concentrationsgrad gekommen ist.

Eine halbnormale Lösung des Kaliumpermanganates pflegt man eine solche zu nennen, welche ein halbes Aequivalent Sauerstoff (dasselbe = 8 angenommen) in Milligramm pr. Cubikcentimeter abgeben kann, also = 0,0040 g. Man erhält eine solche Lösung durch Auflösen von 15,82 g reinen krystallisirten Kaliumpermanganates in 1 Liter Wasser, und sie ist zum praktischen Gebrauche sehr bequem; man muß sie jedoch stets mit weichem Eisendraht wie eben beschrieben controliren, da auch das als rein verkaufte krystallisirte Permanganat oft 1 bis 2 Proc. Verunreinigungen enthält, welche jedoch der Haltbarkeit seiner Lösungen nichts schaden. Jeder Cubikcentimeter dieser Lösung entspricht dann gleichzeitig 0,028 g metallischem Eisen oder 0,139 g krystallisirtem Eisenvitriol, oder 0,009 N_2O_5 oder 0,0105 NO_3H oder 0,01417 NO_3Na oder 0,00633 (vorher zu NO_3H umgewandeltem) N_2O_3.

Diese Lösung verändert sich selbst bei längerem Stehen in wohlverschlossenen Flaschen oder Büretten so wenig, daß man nur etwa alle zwei Monate ihren

Titre durch einen neuen Versuch mit metallischem Eisen (oder mit Oxalsäure) festzustellen braucht; meist hält sie sich unverändert bis zum Schlusse. Sie ist in der Anwendung außerordentlich viel bequemer als die Lösung von Kaliumbichromat, bei welcher das Ende der Reaction nur durch Betupfen auf einer Porcellanplatte mit Ferridcyankalium zu ermitteln ist, und seitdem man sich mit Leichtigkeit reines, krystallisirtes Kaliumpermanganat verschaffen kann, fällt der einzige Vorwurf, den man früher mit Recht den unreinen Chamäleonlösungen machen konnte, derjenige der leichten Veränderlichkeit, dahin. Freilich muß man beachten, was über die Fehlerquellen in der Anwendung des Chamäleons bei Gegenwart von Salzsäure bekannt ist (vergl. Fresenius' Quantitative Analyse 6. Aufl. 281); wo man aber, wie im vorliegenden Falle, von der Anwendung von Salzsäure ganz absehen kann, fällt auch dieser Grund zur Vermeidung des Kaliumpermanganats als Titreflüssigkeit fort.

Statt jedesmal Klavierdraht oder Blumendraht in Schwefelsäure unter den oben angegebenen Cautelen aufzulösen (was sich immerhin zur Titerstellung als sicherste Methode empfiehlt), kann man in technischen Laboratorien zur Bestimmung der Salpetersäure sehr wohl eine Lösung von Eisenvitriol anwenden, welche so viel freie Schwefelsäure enthält, daß man bei den späteren Operationen keine weitere Säure zuzusetzen braucht; die Gegenwart dieser freien Säure verlangsamt zugleich die Oxydation des Eisenvitriols in so hohem Grade, daß die Lösung ebenfalls nur von Zeit zu Zeit (höchstens alle Tage einmal) auf ihren Titre geprüft zu werden braucht. Man macht sich eine Lösung von etwa 100 g krystallisirten reinen Eisenvitriols und 50 g concentrirter reiner Schwefelsäure in 1 Liter Wasser, und entnimmt dieser für jede Titrirung eine bestimmte Menge, z. B. 25 ccm, mit einer Pipette. Dies ist sehr viel bequemer, als das jedesmalige Abwiegen und Auflösen von Klavierdraht, und erspart ungemein viel Zeit. Man bestimmt zuerst den Wirkungswerth von 25 ccm Eisenvitriollösung gegenüber der (halbnormal gestellten und wie oben mit Klavierdraht für längere Zeit geprüften) Chamäleonlösung, was in wenigen Minuten geschehen kann. Alsdann giebt man andere 25 ccm der Eisenvitriollösung in den mit Glasrohr und Kautschukventil versehenen Kolben, setzt eine bestimmte Menge der Salpetersäure enthaltenden Flüssigkeit zu, darauf 1 bis 2 g Natriumbicarbonat, schließt den Kolben sofort mit dem das Glasrohr enthaltenden Stopfen, erwärmt bis zum Kochen und setzt dies längere Zeit fort, bis die Flüssigkeit ganz hell geworden ist, um alles Stickoxyd auszutreiben; alsdann kühlt man ab, wie früher beschrieben, und titrirt mit der Chamäleonlösung zurück. Man wird jetzt natürlich weniger davon brauchen, als zu der ersten Titrirung, und der Unterschied in den beiden Experimenten entspricht für jeden Cubikcentimeter der Chamäleonlösung einem Gehalte von 0,009 g N_2O_5 u. s. w., wie oben näher angegeben. Selbstverständlich muß die dabei angewendete Menge von salpetersäurehaltiger Flüssigkeit darnach regulirt werden, daß immer noch überschüssiger Eisenvitriol vorhanden bleibt. Man muß öfters lange Zeit (bis zu einer Stunde) kochen, ehe alles Stickoxyd ausgetrieben ist; bei großer Verdünnung der Flüssigkeit bedarf es sehr großer Mengen freier Schwefelsäure, um die Reaction zu beschleunigen.

Diese Methode ist bei einigermaßen sorgfältiger Ausführung sehr genau und leidet für den vorliegenden Fall (Analyse von salpetriger Schwefelsäure) nur

an dem Uebelstande, daß man einmal zwischen salpetriger und Salpetersäure nicht unterscheiden kann, und daß man ferner genöthigt ist, die bei den hier vorliegenden Untersuchungen gewöhnlich in größerer Proportion auftretende salpetrige Säure erst in Salpetersäure umzuwandeln.

2. Erste Methode von F. Schulze (Harcourt, Siewert ꝛc.). Diese Methode beruht auf der Verwandlung der Stickstoffverbindungen in Ammoniak durch nascirenden Wasserstoff in alkalischer Lösung, Austreibung des Ammoniaks und Auffangen desselben in titrirter Säure, welche nachher zurücktitrirt wird. Als Entwickelungsmittel für Wasserstoff wird allgemein eine Combination von Zink und Eisen genommen; die Kalilösung ist bei Harcourt eine wässerige, bei Siewert eine weingeistige. Eine genaue Beschreibung der Methode findet sich in Fresenius' Quantitat. Analyse, 6. Aufl., S. 525; sie unterbleibt hier, einmal weil, wie a. a. O. ausgeführt ist, die Meinungen über die Brauchbarkeit der Methode noch getheilt sind, und jedenfalls unter manchen, nicht ganz bekannten Umständen, sie keine richtigen Resultate liefert; zweitens auch darum, weil die Methode ohnehin für technische Untersuchungen einigermaßen zu umständlich ist, und man diese nicht aus dem Grunde in den Kauf nehmen muß, weil man etwa keine bessereren oder sicheren Methoden kännte.

Zwar hat Eder in Fresenius' Zeitschrift f. analytische Chemie XVI, 309 eine Anzahl specieller Verhaltungsregeln gegeben, bei deren Befolgung ich ebenfalls ganz genaue Resultate erhalten habe, aber die Complication des Apparates und die etwa zehnmal so große Zeit der Ausführung lassen diese Methode, gegenüber der nicht weniger genauen Eisenvitriolmethode, als durchaus nicht empfehlenswerth erscheinen.

3. Zweite Methode von Fr. Schulze, wobei die Salpetersäure aus dem Wasserstoffdeficit bestimmt wird. Man kann beim Auflösen des Aluminiums in Kalilauge den sich entwickelnden Wasserstoff genau messen, und denselben umgekehrt wieder als Maß für die Quantität des Aluminiums benutzen. Wenn aber ein salpetersaures Salz dabei ist, so erhält man weniger Wasserstoff, weil ein Theil desselben *in statu nascendi* dazu benutzt wird, um die Salpetersäure in Ammoniak überzuführen nach der Gleichung:

$$NO_3H + 8H = NH_3 + 3H_2O.$$

Die Bestimmung kann erheblich genauer als die eben angeführte Methode mit Auffangung des Ammoniaks in titrirter Säure gemacht werden, weil die Messung des Wasserstoffs sehr genau erfolgen kann. Die Methode wird in einem dem Knop'schen Azotometer ganz ähnlichen Apparate ausgeführt, und erfordert, mit den dazu nöthigen Berechnungen, noch mehr Zeit als die vorige. Ich muß also auch in diesem Falle mich damit begnügen, auf die Beschreibung in Fresenius a. a. O. S. 528 hinzuweisen.

Hasenbach hat ein Verfahren angegeben, um etwa vorhandene Untersalpetersäure neben salpetriger Säure zu bestimmen. Er benutzt dazu die Eigenschaft des Ammoniumsulfates, sich mit diesen beiden Säuren folgendermaßen zu zersetzen:

$$\text{I.}\quad 3NO_2 + 4NH_3 = 6H_2O + 7N$$

$$\text{II.}\quad N_2O_3 + 2NH_3 = 3H_2O + 4N.$$

Im Falle I wird also $^3/_7$ des entwickelten Stickstoffs, im Falle II dagegen die Hälfte desselben auf die vorher vorhandene Säure des Stickstoffs kommen, und indem man einmal dieselbe nach gewöhnlichem Verfahren als N_2O_3 bestimmt und zweitens nach Zusatz von Ammoniumsulfat den entwickelten Stickstoff eudiometrisch mißt und beide Resultate mit einander vergleicht, kann man finden, welche der beiden Säuren man vor sich gehabt hat. Das (sonst nicht näher untersuchte) Verfahren hat für die Fabrikpraxis keine Bedeutung und muß in Bezug auf Details auf das Original verwiesen werden (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1874, S. 678; Dingl. Journ. CCXIV, 136 und Wagner's Jahresber. f. 1874, S. 257).

Von den Methoden, um die salpetrige Säure für sich allein zu bestimmen, seien hier angeführt diejenige mit Kaliumpermanganat, mit Kaliumbichromat, mit Chlorkalklösung und mit Harnstoff. Die Harnstoff-Methode rührt von P. Hart her (Muspratt's Chemistry, vol. II, p. 1040) und beruht darauf, daß Harnstoff durch salpetrige Säure in Kohlensäure, Wasser und Stickstoff zerfällt nach der Reaction:

$$CON_2H_4 + N_2O_3 = CO_2 + 2H_2O + 4N.$$

Dieselbe Reaction findet bekanntlich bei allen Amidokörpern statt. Man wendet salpetersauren Harnstoff an, in welcher Form der Harnstoff am leichtesten völlig rein zu bekommen ist, und löst davon 1 Molecül in Centigrammen = 1,230 in kochendem Wasser auf. Die zu prüfende Säure wird aus einer Bürette unter starkem Umrühren nach und nach zugesetzt, und immer wieder probirt, ob nicht schon ein Ueberschuß davon vorhanden sei, indem man einen Tropfen davon mit Jodkalium-Stärkelösung zusammenbringt, von welcher eine Anzahl Tropfen auf eine Porcellanplatte gebracht worden sind. Sowie dabei eine Bläuung eintritt, hört man mit dem weiteren Zusatze von Säure auf und weiß nun, daß man in der verbrauchten Säure genau ein Molecül salpetrige Säure, ebenfalls in Centigrammen, also = 0,760 g N_2O_3, gehabt hat; dies entspricht 1,080 N_2O_5, 1,260 NO_3H und 1,700 NO_3Na, und man braucht dann nur diese Zahlen durch die verbrauchten Cubikcentimeter Säure zu dividiren, um zu erfahren, wieviel jedem Cubikcentimeter von obigen Substanzen entsprach.

Crowder (Chemical News XXIV, 238) erhielt damit sehr von einander abweichende Resultate, und empfahl deshalb als Verbesserung den ganzen Proceß in einem der Apparate zur Kohlensäure-Bestimmung durch Gewichtsverlust vorzunehmen, und dann aus der entwichenen Kohlensäure und dem Stickstoff nach der Gleichung:

$$CO_2 + 4N = N_2O_3; \; 100 \text{ Gewichtsverlust} = 76 \; N_2O_3$$

die salpetrige Säure zu berechnen. Davis (Chem. News XXV, 125) erklärt Crowder's Modification ebenso wie das ursprüngliche Verfahren von Hart für völlig unzuverlässig, da ihm nie zwei Proben dasselbe Resultat gegeben hätten. Ich habe ebenfalls a. a. O. die völlige Unzuverlässigkeit der Hart'schen, und die ebenfalls ungenügenden Resultate der Crowder'schen Methode durch Zahlen dargethan.

Nach den Untersuchungen von Claus (Ber. d. deutsch. chem. Ges., 1871, 140) kann man sich aber überhaupt auf die Glattheit der obigen Reaction nicht verlassen; es entstehen auch Zersetzungen nach den Gleichungen:

$$2CH_4N_2O + N_2O_3 = (NH_4)_2CO_3 + N_4 + CO_2$$

und $$2CH_4N_2O + N_2O_3 = CH_4N_2O + N_4 + CO_2 + 2H_2O,$$

je nach den Umständen, unter welchen gearbeitet wird, und die salpetrige Säure wirkt später nicht allein auf den Harnstoff, sondern auch auf das Ammoniumcarbonat; namentlich wird die Gleichung ganz ungenau, wenn starke Säuren im freien Zustande vorhanden sind, welche ihrerseits auf das jedenfalls als Zwischenstadium auftretende Ammoniumcarbonat einwirken; nur dann wird die Gleichung genau nach der Formel

$$CH_4N_2O + N_2O_3 = CO_2 + N_4 + 2\,H_2O$$

vor sich gehen, wenn ganz genau die dem N_2O_3 äquivalente Menge von freier Salpetersäure oder Schwefelsäure vorhanden ist. Da diese letzte Bedingung aber in der Nitrose absolut nicht zutreffen kann, so wäre, als Schlußfolgerung aus den Versuchen von Claus, weder das Hart'sche noch das Crowder'sche Harnstoff-Verfahren überhaupt anwendbar.

Eine zweite Methode, welcher man nicht wie der Harnstoffmethode den Vorwurf der Kostspieligkeit machen kann, ist schon viele Jahre lang in englischen Fabriken in Gebrauch gewesen, ohne daß ihr Autor bekannt geworden wäre. Sie beruht auf der Oxydation der salpetrigen Säure durch Chlorkalk. Man macht sich eine klare Lösung davon von solcher Stärke, daß 10 ccm davon 0,7 g bleichendes Chlor enthalten. Diese Lösung, wenn sie in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt und dem Lichte nicht sehr ausgesetzt wird, hält sich lange Zeit unverändert. Man verdünnt für jede Operation 10 ccm der Chlorkalklösung mit destillirtem Wasser auf etwa 1 l in einer $1^1/_2$ l fassenden Flasche, und setzt nun die Nitrose aus einer Bürette zu, welche 37,4 ccm, in 100 Theile getheilt, enthält. Nach jedem Zusatze schüttelt man die Flasche gut um, und wenn der Chlorkalkgeruch darin sehr schwach wird, so prüft man nach jedem Zusatz einiger Tropfen Nitrose, ob nach Zusatz einiger Tropfen Indigsolution noch Entfärbung eintritt. Wenn die Farbe stehen bleibt, so liest man die verbrauchte Zahl von Abtheilungen der Bürette ab, welche die Procente von N_2O_3 ergiebt, wenn man damit in 100 dividirt; also z. B. bei 50 Graden der Bürette hat man

$$\frac{100}{50} = 2 \text{ Proc. } N_2O_3, \text{ bei 75 Graden } \frac{100}{75} = 1{,}33 \text{ Proc. } N_2O_3 \text{ u. s. f.}$$

Natürlich bezieht sich die Procentigkeit auf das Volumen der Nitrose, und muß, wenn man sie auf das Gewicht umrechnen will, durch ihr specifisches Gewicht dividirt werden.

Man erhält mit dieser Methode in der That sehr übereinstimmende Resultate (siehe z. B. Davis, Chem. News XXIV, 258), und man nimmt in den Fabriken an, daß eine Säure „sehr gut" sei, wenn man 60 bis 70 Maßtheile davon verbrauche; die Beziehung derselben auf wirkliche N_2O_3 ist noch nicht festgestellt worden. Der Rechnung nach sollte sie folgende sein. Die Reaction ist

$$N_2O_3 + 4\,Cl + 3\,H_2O = 2\,NO_3H + 4\,HCl,$$

also 76 salpetrige Säure erfordernd $4 \times 35{,}5 = 142{,}2$ Chlor, und die 0,7 g Chlor in der Probeflüssigkeit entsprechen also $\frac{0{,}7 \times 76}{142{,}2} = 0{,}374$ g N_2O_3, welche in den aus der Bürette verbrauchten Maßtheilen der Säure enthalten sein müßten. Daß dies in der That genau der Fall sei, ist durchaus nicht an-

zunehmen, weil selbst bei großer Verdünnung der Chlorkalklösung beim Einfließen der Säure in dieselbe Chlor frei wird und natürlich verloren geht. Immerhin ist die Chlorkalkmethode für vergleichende Bestimmungen in der täglichen Fabrikpraxis hinreichend genau, weil sie sehr constante Resultate giebt (constanter als die Chamäleonmethode bei der früher gewöhnlichen Ausführung), und außerordentlich schnell (in circa drei Minuten) auszuführen ist. Um den Chlorverlust möglichst zu vermindern, wendet man am besten eine fast 2 l fassende Flasche mit Glasstopfen an, verdünnt in derselben die Chlorkalklösung, welche gerade 7 g Chlor entspricht, auf 1 Liter, schüttelt nach jedesmaligem Zusatz von nitroser Säure gut um, bis kein Chlorgeruch mehr wahrzunehmen ist, und setzt dann einige Tropfen Indigsolution zu; wenn deren Farbe bleibt, so ist die Operation beendigt (Davis, Chemical News XXV, 25). Da sowohl salpetrige Säure als Chlor den Indigo entfärben, so hat man eine gute Controle darüber, ob man nicht zu viel Nitrose zugesetzt habe, wenn man die Flasche nach Beendigung der Operation erst einige Zeit ruhig stehen läßt, ehe man ihren Inhalt fortgießt.

Für kleine Quantitäten N_2O_3 ist übrigens diese Methode durchaus nicht berechnet oder geeignet; man müßte denn die Bürette oftmals füllen; man wendet dann besser das Chamäleon-Verfahren an; überhaupt ziehe ich doch das letztere unbedingt vor; nur muß es in der unten zu beschreibenden Art ausgeführt werden.

Das Verfahren mit Kaliumbichromat ist in verschiedenen Modificationen schon längst bekannt. Mohr beschreibt es (in seinem Lehrb. d. Titrirmethode, 3. Aufl., S. 236) in der Art, daß man zu der zu prüfenden Säure einen Ueberschuß von titrirter Bichromatlösung zusetzt und den bleibenden Chromsäurerest mit titrirter Eisenoxydullösung bestimmt. Einfacher, aber viel roher, sah ich das Verfahren vor 14 Jahren in englischen Fabriken, wo man zu einem gemessenen Volum einer titrirten Lösung von Kaliumbichromat so lange Nitrose aus einer Bürette zusetzt, bis die rothe Farbe in eine rein grüne übergegangen war. Für praktische Fabrikationscontrole mochte dies genügen; an große Genauigkeit ist dabei nicht zu denken. Das Verfahren wird auch von Gerstenhöfer benutzt (vgl. Schwarzenberg, S. 397) und ist von demselben eine Tabelle aufgestellt worden, welche direct die Procente von 95procentigem Natronsalpeter für die Nitrose angiebt. Diese Tabelle und die Details der Methode selbst scheinen bisher noch nicht veröffentlicht worden zu sein; doch beziehen sich darauf Publicationen von Hasenbach (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1874, 678) und von Büchner (ebend. 1665), von denen der erstere die Richtigkeit der Gerstenhöfer'schen Tabelle bestreitet, der zweite sie aufrecht erhält. Von Herrn P. Seybel in Liesing ist mir darüber Folgendes mitgetheilt worden. Man setzt die in einer Bürette enthaltene Nitrose zu 20 ccm einer Kaliumbichromatlösung, welche 73,8 g Chromat in 2 l enthält (und demnach 0,006 g Sauerstoff per Cubikcentimeter abgiebt oder per Cubikcentimeter 0,01425 N_2O_3 = 0,031875 NO_3Na anzeigt). Die dabei vor sich gehende Reaction ist folgende:

$$3\,N_2O_3 + 2\,K_2Cr_2O_7 + 8\,SO_4H_2$$
$$= 6\,NO_3H + 2\,SO_4K_2 + 2\,Cr_2(SO_4)_3 + 5\,H_2O.$$

Die 20 ccm Bichromatlösung sind in einem 100-ccm-Kölbchen enthalten, und die Nitrose wird allmälig zugesetzt; dabei wird die Flüssigkeit nach einander braun,

braungelb, braungrün, gelbgrün und endlich blaugrün. Der Uebergang vom Gelbgrünen ist sehr scharf und zeigt das Ende der Reaction an. Wenn man noch mehr Nitrose zusetzt, so bildet sich über der Flüssigkeit eine Atmosphäre von braungelben Dämpfen. Sollte sie während der Operation zu warm werden, so stellt man den Kolben hin und wieder in warmes Wasser.

Gerstenhöfer hat (nach Herrn Seybel) folgende Tabelle für den Gehalt einer Nitrose angegeben:

Verbrauchte Cubikcentimeter Nitrose	Proc. Salpetersäure von 36° B.	Proc. Natronsalpeter
10	9,8	7,8
11	8,5	6,8
12	8,2	6,6
13	7,6	6,0
14	7,0	5,6
15	6,6	5,2
16	6,1	4,9
17	5,8	4,6
18	5,5	4,4
19	5,2	4,1
20	4,9	3,9
21	4,7	3,7
22	4,5	3,6
23	4,3	3,4
24	4,1	3,2
25	3,9	3,1
26	3,6	2,9
30	3,3	2,6

Dies stimmt nicht zu obiger Gleichung, nach welcher 20 ccm des Bichromats 0,6375 NO_3Na anzeigen sollten.

Unter allen auf Oxydation der salpetrigen Säure beruhenden analytischen Methoden ist sowohl die bequemste als auch zugleich die genaueste diejenige mit Kaliumpermanganat (Chamäleon), welche zuerst von Feldhaus vorgeschlagen worden ist; auch für wissenschaftliche Zwecke giebt es, bei Abwesenheit anderer oxydirbarer Körper und bei richtiger Ausführung, keine schärfere Bestimmungsmethode für salpetrige Säure in saurer Lösung als die mit Chamäleon.

Schon das Stickoxyd wird durch dieses Reagens nach folgender Gleichung oxydirt:

$$10\,NO + 6\,MnO_4K + 9\,SO_4H_2 = 10\,NO_3H + 3\,SO_4K_2 + 6\,SO_4Mn + 4\,H_2O.$$

Demnach wird die halbnormale Lösung von Chamäleon, welche per Cubikcentimeter 0,004 g O entspricht, für jeden Cubikcentimeter 0,005 NO zeigen [1]).

Man kann also auf der einen Seite durch dieses Reagens das Stickoxyd quantitativ bestimmen, andererseits aber würde das Stickoxyd die Bestimmung der salpetrigen Säure ungenau machen, wenn es gleichzeitig vorhanden wäre, was glücklicherweise in der Schwefelsäure nicht der Fall ist (s. o.).

Die salpetrige Säure selbst oxydirt sich durch Chamäleon nach folgender Gleichung:

$$5\,N_2O_3 + 4\,MnO_4K + 6\,SO_4H_2 = 10\,NO_3H + 2\,SO_4K_2 + 4\,SO_4Mn + H_2O.$$

Hierbei entspricht jeder Cubikcentimeter der halbnormalen Chamäleonlösung: 0,0095 g N_2O_3 [2]).

Das früher dabei gewöhnlich eingeschlagene Verfahren bestand in Folgendem. Man wendete das salpetrigsaure Salz in sehr schwach saurer Lösung an, mußte also die Nitrose vorher fast ganz neutralisiren, setzte dann Chamäleonlösung bis fast zur vollständigen Oxydation der salpetrigen Säure zu, säuerte erst dann stark an, und titrirte schließlich mit Chamäleon bis zur Rosafärbung aus. In den Fabriken verdünnte man übrigens meist nur die Nitrose sehr stark (etwa auf das hundertfache Volum); nach Winkler (S. 26) kann man dies ohne Verlust an Stickstoffverbindungen thun, selbst bei 66grädiger Säure, wenn man zunächst die Nitrose mit dem drei- bis vierfachen Volum reiner Schwefelsäure vermischt, und dadurch die salpetrige Säure in einer verhältnißmäßig großen Menge Flüssigkeit vertheilt; das Gemisch soll man dann vorsichtig, unter fortwährendem Umrühren, in kaltes Wasser gießen (100 bis 200 Volum auf die angewendete Nitrose), und aus der Bürette Chamäleonlösung zufließen lassen. Anfangs erfolgt die Entfärbung schnell, später langsamer; man nimmt das Ende der Reaction dann an, wenn die Rosafarbe etwa zwei Minuten stehen geblieben ist; die Oxydation der salpetrigen Säure geht eben, bei sehr großer Verdünnung, nicht augenblicklich von statten. Später bleicht übrigens die Farbe auch immer noch aus, da die Nitrose nie frei von Spuren organischer Substanzen ist, welche allmälig auf das Chamäleon wirken.

Ich habe jedoch gezeigt (a. a. O.), daß bei dieser Operation stets zu niedrige Resultate erhalten werden, und habe auch bei der Verdünnung die gebildete Salpetersäure direct nachgewiesen. Schon bedeutend bessere Resultate ergiebt ein etwas abgeändertes Verfahren, welches mir von Herrn Professor Cl. Winkler brieflich mitgetheilt worden ist, wonach man die Nitrose (etwa 5 oder 10 ccm)

---

1) Kolb (Bull. Soc. Ind. Mulh. 1872, p. 225) giebt an, daß jedes Gramm reines Kaliumpermanganat 0,296 Stickoxyd zu 0,534 Salpetersäure(anhydrid) oxydire; dies ist ein Rechenfehler für resp. 0,314 und 0,565, welcher bis jetzt der Beachtung entgangen zu sein scheint.

2) Kolb's Zahlen: 1 g Permanganat = 0,600 N_2O_3, das es zu 0,850 N_2O_5 oxydire, stimmen in diesem Falle fast genau.

aus einer Pipette auf den Boden eines etwa $^1/_2$ l Wasser enthaltenden Becherglases auslaufen läßt, und ohne daß man die Flüssigkeiten zunächst mischt, das Chamäleon aus einer Bürette zusetzt; die Reaction geht alsdann hauptsächlich in dem unteren Theile der Flüssigkeit vor sich, wo die Nitrose noch sehr wenig verdünnt ist. Die so erhaltenen Resultate sind zwar ebenfalls nicht ganz genau, genügen aber für die Fabrikpraxis vollkommen. Ebenso ist dies der Fall mit einer noch einfacheren Modification; man bringt dann die Nitrose auf den Boden eines kleinen, trockenen Becherglases, ohne alle Verdünnung, und läßt etwa $^3/_4$ des nöthigen Chamäleon, dessen Menge man durch einen Vorversuch ungefähr ermittelt hat, darauf fließen, ohne daß die Flüssigkeiten sich mischen; dabei findet an der Berührungsstelle ganz allmälige Oxydation und gleichzeitige Verdünnung der Nitrose statt. Nach zwei Minuten schwenkt man vorsichtig um, so daß die Flüssigkeiten sich allmälig mischen, wobei natürlich das Chamäleon ganz entfärbt wird, und titrirt dann schnell mit mehr Chamäleon aus der Bürette bis zur Rothfärbung aus.

Man hat der Permanganatmethode häufig den Vorwurf gemacht, daß ihre Resultate nicht constant (Davis a. a. O.) und nicht direct der Zersetzungsgleichung gemäß auf die salpetrige Säure anzuwenden seien (Crowder a. a. O.). Dieser Vorwurf verschwindet jedoch, wenn man nicht die Chamäleonlösung zu der Nitrose setzt, sondern, wie ja auch bei den meisten anderen Processen für Bestimmung der salpetrigen Säure, ein bestimmtes Volum Permanganat nimmt, und die Nitrose ganz allmälig unter öfterem Schütteln aus einer Bürette zusetzt, bis die Flüssigkeit eben entfärbt ist. Auch hier muß man sich etwas Zeit gönnen (vgl. Davis, Chem. News XXV, 25), sonst werden die Resultate unrichtig, weil bei sehr verdünnten Lösungen die Wirkung des Permanganats auf die salpetrige Säure nicht augenblicklich eintritt. Wenn man aber bei etwa 30 bis 40° arbeitet, so oxydirt sich die salpetrige Säure sofort und vollständig, ausschließlich auf Kosten des Permanganats, und kann somit dadurch genau gemessen werden; die Salpetersäure hat bekanntlich im verdünnten Zustande keine Wirkung auf Chamäleon. Die völlige Richtigkeit der Chamäleon-Methode in dieser Modification habe ich a. a. O. durch Versuche nachgewiesen; man sollte jedoch die Permanganatlösung stets auf mindestens das Fünffache verdünnen.

Mit Hülfe dieser Methode kann man nun auch salpetrige Säure neben Salpetersäure bestimmen. Man bestimmt nämlich zunächst die erstere in der eben beschriebenen Weise, so daß man am Ende der Operation in der Flüssigkeit nur Salpetersäure, Schwefelsäure und Sulfate des Kaliums und Mangans hat. Jetzt setzt man ein bestimmtes Volum Eisenvitriollösung zu und bestimmt die Gesammtsalpetersäure durch die oben Seite 49 beschriebene Methode, nämlich durch Kochen mit dem Eisenvitriol bei Luftabschluß und Rücktitriren mit Chamäleon.

Kolb nimmt verschiedene Proben, von denen man die eine mit Chamäleon für salpetrige Säure titrirt, und die andere direct mit Eisenvitriol versetzt und mit Chamäleon zurücktitrirt.

Bei Gegenwart von anderen oxydirbaren Körpern, wie schweflige Säure, Eisenoxydulsalzen, organischen Substanzen u. a. m., sind alle Oxydations-

methoden, sei es die mit Chlorkalk oder mit chromsaurem Kali oder mit Chamäleon, natürlich ungenau. Für gewöhnlich schaden diese Verunreinigungen jedoch sehr wenig, weil sie in zu geringer Menge vorhanden sind; namentlich da, wo größere Mengen von salpetriger Säure zu bestimmen sind, wie in der Gay-Lussac-Thurmsäure, ist für die Zwecke der Fabrikationscontrole die Chamäleon-Methode vollkommen hinreichend. Nur arsenige Säure kommt unter den oxydablen Körpern in solchen Mengen vor, daß sie quantitativ ins Gewicht fällt, aber auch diese nur sehr wenig in der „Nitrose“, wo sie zum großen Theile in Arsensäure übergegangen ist.

Eine Methode, welche von allen Schattenseiten der angeführten Methoden frei, und bei einigermaßen sorgfältiger Ausführung vollkommen genau und dabei ungemein schnell auszuführen ist, rührt von Walter Crum her (Phil. Mag. XXX, 426); sie ist von John Watts weiter ausgebildet und durch eine Publication von Davis in den Chemical News XXXVII, 45 bekannt gemacht worden. Sie beruht darauf, daß die, Säuren des Stickstoffs enthaltende, Schwefelsäure in ein graduirtes, mit Quecksilber gefülltes und in einer Quecksilberwanne stehendes Rohr eingeführt und darin mit dem Quecksilber geschüttelt wird, welches in ganz kurzer Zeit alle Stickstoffsäuren zu Stickoxyd (NO) reducirt; man bringt das Quecksilber innen im Rohre durch Eintauchen desselben in eine Depression der Wanne auf gleiches Niveau mit dem äußeren Spiegel und liest das Volum des Stickoxyds ab, welches man dann auf salpetrige oder Salpetersäure berechnet.

Ich habe durch eine Anzahl von Bestimmungen (Deutsch. Chem. Ges. Ber. XI, 436) die Genauigkeit dieser Methode bestätigt und auch gefunden, daß die Gegenwart von arseniger Säure und organischen Substanzen keine Störungen bewirkt.

In der von Davis beschriebenen Form ist freilich die Watt'sche Methode namentlich für technische Laboratorien sehr unbequem durch die Nothwendigkeit einer Quecksilberwanne, welche wenigstens an einer Stelle tief genug sein muß, um das ganze Rohr darin einzusenken. Davis hat dafür eine eigene Wanne construirt, welche nur $4^1/_2$ kg Quecksilber fassen soll; das Schütteln darin unter dem Niveau des Quecksilbers dürfte aber nicht ganz leicht sein. Auch muß das Reinigen des Instrumentes nach jedem Versuche eine unangenehme Arbeit sein. Ich habe daher einen Apparat construirt, welcher gar keine Wanne enthält, in welchem nur unbedeutend mehr Quecksilber gebraucht wird, als zur Füllung der Röhre selbst erforderlich ist (etwa 850 g), bei welchem man gar nicht mit dem Quecksilber selbst in Berührung kommt, und welcher eine äußerst leichte Reinigung nach jedem Versuche gestattet. Dieser Apparat, welchen man „Nitrometer“ nennen kann, ist in Figur 4 (a. f. S.) abgebildet [1]).

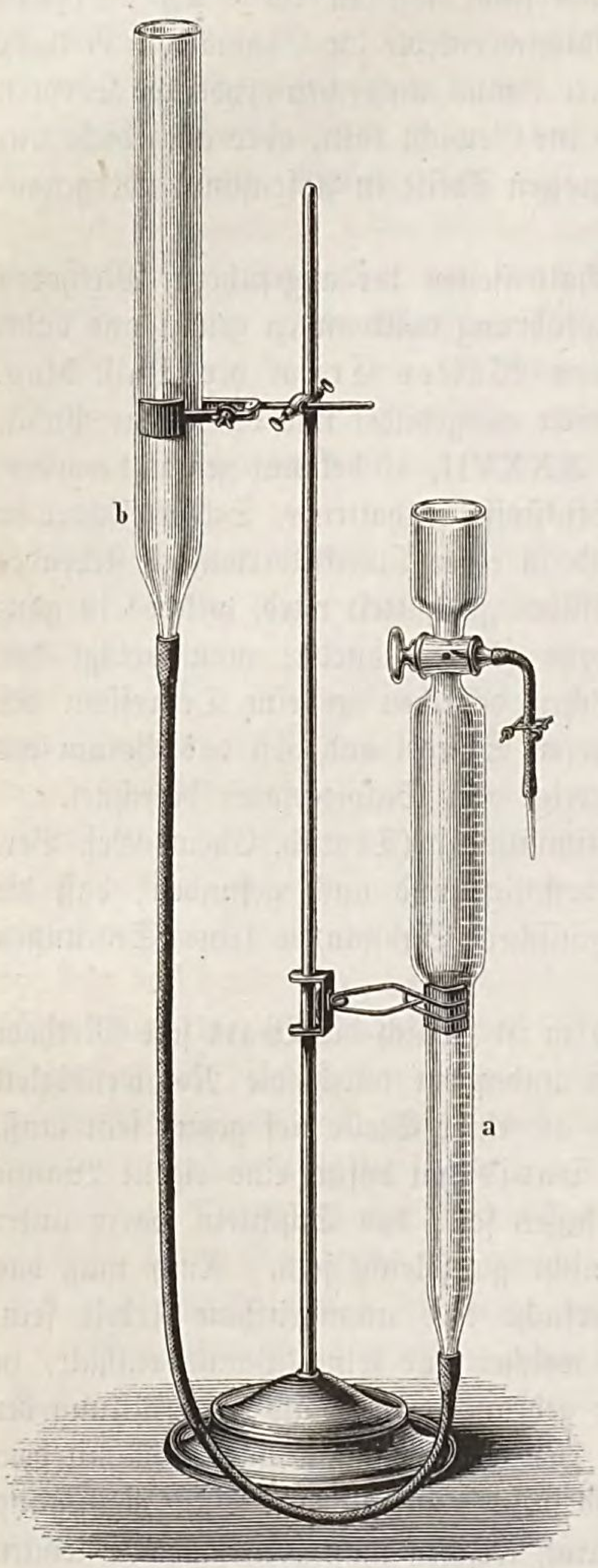
Sein Hauptheil ist ein in $^1/_5$ ccm getheiltes, etwas über 50 ccm fassendes Rohr *a*, welches zur Bequemlichkeit des Aufhängens in seinem Stative in seiner unteren Hälfte etwas verengert ist. Unten ist dasselbe spitz ausgezogen; oben endigt es in einen Trichter, welcher mit dem Inneren des Rohres durch einen Hahn

---

[1]) Herr Glasbläser Cramer in Zürich liefert solche Apparate (ohne Stativ) zu 15 Frcs. das Stück; das Stativ extra ebenfalls für 15 Frcs.

derselben Art communicirt, wie ihn Winkler für seine Gasbürette (und später Bunte) angewendet hat; sein Schlüssel hat nämlich eine gerade Bohrung von oben nach unten, durch welche der Trichter mit dem Meßrohre communicirt, und eine andere, gekrümmte Bohrung, durch welche man den Inhalt des Trichters in der Richtung der Axe des Hahnschlüssels seitlich ablaufen lassen kann. An den Hahnschlüssel ist dann noch ein Kautschukrohr mit Schraubenquetschhahn und ein kurzes Glasrohr angesetzt. Die Theilung des Meßrohrs beginnt von dem Hahn selbst an und geht von oben nach unten. Das Meßrohr *a* sitzt in einer Klammer, welche man durch eine Feder augenblicklich öffnen und somit das Rohr ausheben kann. Eine andere, an demselben Stative gleitende Klammer trägt ein einfaches cylindrisches, unten verjüngtes Glasrohr *b* von gleichem Inhalte und nahezu gleichem Durchmesser wie das Meßrohr; die unteren Enden beider Röhren sind durch einen starkwandigen Kautschukschlauch verbunden. Das Rohr *b* ist in seiner Klammer mit Reibung auf und nieder zu verschieben. Um nun den Apparat zu gebrauchen, stellt man *b* so, daß sein unteres Ende etwas höher als der Hahn von *a* steht und gießt bei offenem Hahne Quecksilber durch *b* ein, bis es eben in den Trichter von *a* eingedrungen ist; da es nun unten in *a* einfließt, wird es sich natürlich ohne alle Luftblasen an dessen Wände anlegen. Man schließt dann den Hahn, läßt das im Trichter stehende Quecksilber durch die seitliche Bohrung des Hahnes abfließen, stellt *b* tiefer und läßt nun die zu prüfende Säure in den Trichter laufen, wobei man eine feine Pipette anwenden muß; natürlich muß man vorher eine Idee davon haben, ob nicht so viel Stickoxyd sich entwickeln wird, daß das Rohr *a* dafür gar nicht ausreicht, und wird die Menge der Säure danach einrichten müssen. Durch vorsichtiges Oeffnen des Hahnes kann man die Säure in *a* einlaufen lassen, ohne Luft mitzureißen, und spült in ähnlicher Weise den Trichter zweimal mit concentrirter reiner Schwefelsäure nach. Es ist nicht räthlich, mehr als 8 bis 10 ccm Säure in dem Apparate zu haben; viel besser ist es,

Fig. 4.



wenn man weniger, z. B. 4 bis 5 ccm im Ganzen anwendet; jedenfalls aber muß ein Ueberschuß von starker Schwefelsäure vorhanden sein, wenn die Reaction gelingen soll. Man nimmt nun das Rohr *a* durch Oeffnen der Federklammer heraus und schüttelt es gut durch. Die Gasentwickelung beginnt bei salpetriger Säure sofort unter violetter Färbung der Säure, bei Salpetersäure erst nach einigem Schütteln. Nach 1 bis 2 Minuten langem Schütteln (5 Minuten sind sehr selten nöthig) ist die Reaction beendigt. Bisweilen, namentlich wenn man ein neues oder frisch gereinigtes Instrument anwendet, dauert es einige Zeit, ehe die Säure sich klärt und der Schaum sich absetzt; meist aber geht dies in sehr kurzer Zeit vor sich; ohnehin muß man doch zur Temperaturausgleichung etwas Zeit lassen. Man stellt nun durch Verschieben von *b* das Quecksilber in diesem Rohre so, daß es um so viel höher als dasjenige in *a* ist, als der Schwefelsäure entspricht, also für etwa 7 mm Säurehöhe je 1 mm Quecksilberhöhe, oder aber man stellt das Quecksilber in beiden Röhren ganz gleich und subtrahirt die der Säureschicht entsprechende Quecksilberhöhe von dem Barometerstande. Das Volum des Stickoxydes läßt sich leicht bis auf $^1/_{20}$ ccm ablesen; es wird nach den Bunsen'schen Tabellen auf 0^0 und 760 mm Druck reducirt und daraus nun der Gehalt der Säure berechnet. Jeder ccm bei 0^0 und 760 mm gemessenen Stickoxyds entspricht 1,343 mg NO, oder 1,701 mg N_2O_3, oder 2,417 mg N_2O_5, oder 4,521 mg NO_3K oder 3,805 mg NO_3Na. Es ist natürlich auf diesem Wege nicht möglich, die salpetrige Säure neben der Salpetersäure zu bestimmen, sondern beide werden immer zusammen erhalten.

Nach Beendigung der Ablesung stellt man *b* wieder höher, öffnet den Hahn von *a* und treibt dadurch erst das Stickoxyd und dann die Säure, welche durch Quecksilbersulfat getrübt ist, in den Trichter. Wenn das Quecksilber ebenfalls in diesen einzutreten anfängt, schließt man den Hahn, läßt die Säure aus dessen axialer Bohrung nach Oeffnung des Quetschhahnes ab und ist nun sofort für eine neue Analyse gerüstet. Vorher schließt man den Quetschhahn wieder, damit keine neue Säure in das Seitenrohr läuft; übrigens kann man leicht den Hahnschlüssel so drehen, daß der Trichter während des Einfüllens neuer Säure weder mit dem Rohre *a*, noch mit der axialen Ausflußöffnung communicirt.

Bei Gegenwart von irgend erheblicheren Mengen von schwefliger Säure ist es besser, der Säure etwas gepulvertes Kaliumpermanganat zuzusetzen.

Drittes Capitel.

Geschichtliches und Allgemeines über Schwefelsäurefabrikation.

Geschichte der Schwefelsäurefabrikation.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Schwefelsäure schon den Alten bekannt war (nach Rodwell, Birth of Chemistry); gewöhnlich schreibt man ihre erste, wenn auch unbestimmte Erwähnung dem Araber Geber zu, welcher von dem „spiritus“ spricht, der sich aus Alaun austreiben lasse und auflösende Kraft besitze. Andere geben diese Ehre dem persischen Alchemisten Abu-Bekr-Alrhases, welcher im Jahre 940 gestorben sein soll. Vincentius von Beauvais (um 1250) deutet auf sie hin, und Albertus Magnus (1193 bis 1280) spricht von einem spiritus vitrioli Romani, der nur Schwefelsäure gewesen sein kann; auch sein „sulphur philosophorum“ ist dasselbe. Mit aller Bestimmtheit beschreibt Basilius Valentinus in seiner „Offenbarung der verborgenen Handgriffe“ ihre Bereitung aus calcinirtem Vitriol und Kiesel, und im „Triumphwagen des Antimonii“ diejenige durch Verbrennung des Schwefels mit Salpeter (Kopp, Gesch. d. Chemie III, 303); er hielt jedoch beides für verschiedene Körper.

Gerhard Dornaeus (1570) beschrieb ihre Eigenschaften genau; Libavius (1595) erkannte die Identität der Säuren aus verschiedenen Darstellungsmethoden; dasselbe that auch Angelus Sala (1613), welcher die seit Basilius wieder in Vergessenheit gerathene Thatsache hervorhob, daß man durch Verbrennen von Schwefel in feuchten Gefäßen (natürlich bei überschüssiger Luft) Schwefelsäure erhalten könne; seitdem wurde dieselbe auf diese Weise in den Apotheken dargestellt. Eine wesentliche Verbesserung, nämlich der Zusatz von etwas Salpeter, wurde 1666 von Nicolas Le Fèvre und Nicolas Lémery in Paris eingeführt. Dies hatte dann eine Art von fabrikmäßiger Bereitung der Schwefelsäure zur Folge, welche zuerst von Cornelius Drebbel nach England eingeführt worden sein soll; sicher ist nur, daß ein Quacksalber Namens Ward die Schwefelsäurefabrikation zuerst in Richmond bei London im Großen (nach damaligem Maßstabe) betrieben hat, wohl schon um 1740 (ich finde eine Angabe für 1736). Ward

wendete große Glasgefäße (bis 300 l Capacität) an, welche in zwei Reihen in Sandbädern lagen, und horizontal herausstehende Hälse hatten; am Boden enthielten sie etwas Wasser. In jedem Halse befand sich ein irdener Topf und darauf eine kleine glühende Blechschale, in welche eine Mischung von einem Theil Salpeter auf acht Theile Schwefel gebracht wurde; dann verschloß man den Hals des Gefäßes mit einem Holzpfropfen, ließ nach beendigter Verbrennung frische Luft in das Gefäß strömen und wiederholte die Operation bis die Säure stark genug war, um die Concentration in Glasretorten lohnend zu machen. Ward nannte das Product: „Oil of vitriol made by the bell" (wie auch schon Basilius Valentinus den Ausdruck „per campanam" im selben Sinne brauchte), um den aus Schwefel gemachten Vitriolgeist von dem aus Eisenvitriol destillirten zu unterscheiden, welcher letztere schon früher auch in England fabrikmäßig gemacht worden war. (Eine genaue Beschreibung davon giebt zuerst J. C. Bernhardt 1755 in seinen „Chemischen Versuchen und Erfahrungen".) Ward's so umständliches Verfahren reducirte aber immerhin den Preis der Säure von $2^1/_2$ Schilling per Unze (= 28,35 g), was die aus Eisenvitriol oder durch Verbrennen von Schwefel unter einer mit Wasser befeuchteten Glasglocke gekostet hatte, auf 2 Sch. per Pfund (453 g).

Ein ungemein wichtiger Fortschritt in diesem Verfahren geschah durch die Einführung der Bleikammern, welche nach übereinstimmenden Angaben einem Dr. Roebuck aus Birmingham zugeschrieben wird, der 1746 eine solche Kammer von 6 Fuß im Quadrat errichtete, und in Gemeinschaft mit Garbett im Jahre 1749 eine darauf begründete Fabrik zu Prestonpans, an der Ostküste von Schottland, erbaute, um Säure zum Bleichen von Leinwand zu liefern. Die Mischung von Schwefel und Salpeter in dem obigen Verhältniß wurde in kleinen eisernen Wagen auf einer Eisenbahn in die Kammer eingefahren; diese wurde verschlossen und der Proceß intermittirend auf diese Weise fortgesetzt.

Bald folgten andere Fabriken zu Bridgenorth, zu Dowles in Worcestershire (wo die Kammern schon 10 Fuß im Quadrat gemacht wurden); 1772 wurde in London schon eine Fabrik mit 71 cylindrischen Bleikammern, jede 6 Fuß im Durchmesser und 6 Fuß hoch, errichtet. Im Jahre 1797 gab es in Glasgow allein schon sechs bis acht verschiedene Fabriken; nach den von Mactaer mitgetheilten Documenten (Report on the Alkali and Bleaching Powder Manufacture of the Glasgow District, p. 8) kostete damals die Säure in Glasgow dem Fabrikanten 32 Pfd. St. per Ton (etwa 640 Mark per 1000 kg) und wurde verkauft zu 54 Pfd. St. per Ton (= 1080 Mark). Dagegen war der Selbstkostenpreis einer Fabrik in Radcliffe bei Manchester 1799 21 Pfd. St. 10 Sch. per Ton (= 430 Mark), allerdings ohne Capitalzinsen. Man hatte dort sechs Kammern 12 Fuß lang (= 3,6 m), 12 Fuß breit (= 3,6 m), 10 Fuß hoch (= 3,3 m), mit Dächern nach Art von Häusern, und Ventilen, die zwischen jeder Operation geöffnet wurden; auf ihrem Boden befanden sich 8 oder 9 Zoll (= 20 bis 23 cm) Wasser, alle vier Stunden wurde in jeder Kammer eine Mischung von 1 Pfund (à 453 g) Salpeter und 7 Pfund Schwefel auf eisernen Platten verbrannt, von denen je vier in jeder Kammer, mit 9 cm Abstand von einander, vorhanden waren. Die Platten waren von sehr dünnem Eisen, um sich schnell

zu erhitzen, und ruhten auf Rahmen, mittelst derer sie ein- und ausgeschoben werden konnten; eine Viertelstunde vor jeder Operation wurden die Ventile und Thüren geöffnet, um Luft einzulassen. Man verbrannte auf diese Weise wöchentlich 1386 Pfund (= 628 kg) Schwefel und 198 Pfund (= 90 kg) Salpeter, welche 1800 Pfund (= 815 kg) Schwefelsäurehydrat ergaben, also einen Ertrag von 130 Proc. des Schwefels mit einem Verbrauche von 14,28 Proc. Salpeter auf denselben. In sechs Wochen kam die Stärke der Säure erst auf 1,250 specif. Gew.; man ließ sie dann ab und concentrirte sie auf 1,375, in welchem Zustande sie zur Verwendung und in den Handel kam. In Prestonpans erreichte man 1800 nur eine Production von 111 Proc. des Schwefels, mit Verbrauch von 13 Procent Salpeter auf den Schwefel; 1813 hatte man dort schon 108 Kammern von 14 Fuß Länge (= 4,2 m), 10 Fuß Höhe (= 3 m) und $4^1/_2$ Fuß Weite (= 1,35 m). 1805 existirte in Burntisland (bei Edinburgh) eine Fabrik mit 360 Kammern à 5,43 cbm Inhalt.

Inzwischen war im Jahre 1766 in Frankreich die erste Bleikammer in Rouen durch Holker errichtet worden. Im Jahre 1774 wurde daselbst, auf den Rath von de la Follie, eine bedeutende Verbesserung eingeführt, nämlich die Einleitung von Wasserdampf in die Kammern während der Verbrennung des Schwefels. Im Jahre 1793 zeigten Clément und Desormes, daß die Bleikammern durch einen continuirlichen Luftstrom gespeist werden könnten, wodurch viel Salpeter erspart würde. Sie zeigten, daß die Oxydation der schwefligen Säure zu neun Zehnteln auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs stattfindet, und daß der Salpeter nur die Rolle eines Vermittlers zwischen der Luft und der schwefligen Säure spielt. Damit war die moderne Anschauung vom Wesen des Schwefelsäureprocesses schon gegeben; es dauerte aber merkwürdig lange, ehe die Schwierigkeiten beseitigt waren, welche der Einführung des continuirlichen Systems in die Praxis gegenüberstanden. Gewöhnlich schreibt man die Einführung der continuirlichen Schwefelverbrennung dem Jean Holker (einem Enkel des Obengenannten) im Jahre 1810 zu; doch hat Mactear gezeigt (a. a. O. S. 13), daß zu St. Rollox bei Glasgow schon zu Ende 1807 ein continuirliches System wenigstens theilweise eingeführt war; Dampf wurde aber daselbst erst 1813 oder 1814 eingeführt.

In Deutschland scheint die erste Bleikammer zu Ringkuhl bei Cassel errichtet worden zu sein. Eine der ältesten Kammern in Deutschland ist die um 1820 von Dr. Richard in Potschappel bei Dresden errichtete, wobei er noch, in Ermangelung eines Bleilöthers, die Kammer eigenhändig mit Zinnloth und Bügeleisen zusammensetzen mußte (nach Bode in einer Bearbeitung von H. A. Smith's Chemie der Schwefelsäurefabrikation, Freiburg 1874, S. 96). Diese Kammer wurde noch intermittirend beschickt und man erzielte für 100 Pfund Schwefel nur gegen 150 Pfund Schwefelsäure, also nur die Hälfte des heutigen Ausbringens. Man muß demnach sagen, daß die Schwefelsäureindustrie in Deutschland erst sehr spät festen Fuß gefaßt hat.

Kestner aus Thann war der Erste, welcher die Condensationsproducte der Kammerwände sammelte, um darauf gestützt einen regelmäßigeren Kammerbetrieb einrichten zu können; und für so wichtig sah man diese Neuerung gleich von An-

fang an, daß Kestner nach Glasgow berufen wurde, um seine Methode in der Tennant'schen Fabrik einzuführen.

Endlich folgte 1827 die Einführung des Gay-Lussac'schen Condensationsapparates für die aus den Kammern entweichenden Salpetergase; in Glasgow wurde derselbe erst 1844 eingerichtet, und wir sind hiermit der Jetztzeit so nahe gerückt, daß wir den historischen Theil unserer Aufgabe schließen können.

Allgemeine Principien der Schwefelsäurefabrikation.

Schwefelsäure kann auf zwei verschiedenen Wegen fabrikmäßig gewonnen werden, nämlich erstens durch Verbrennung von Schwefel oder Sulfureten zu schwefliger Säure und weitere Oxydation der letzteren, oder zweitens durch Zersetzung natürlicher oder künstlich erzeugter Sulfate. Auf der letzteren Quelle beruht, außer einigen bis jetzt nicht praktisch gewordenen Vorschlägen, nur die Erzeugung von rauchendem Vitriolöl, von welcher erst später die Rede sein wird; bei weitem die Hauptmenge der Schwefelsäure dagegen wird auf dem ersteren Wege gewonnen, mit welchem wir uns zunächst beschäftigen werden. Wir werden an erster Stelle nur diejenigen Apparate und Verfahren beschreiben, welche zur factischen Fabrikation im Großen dienen, und die Aufzählung der nur vorgeschlagenen Abänderungen, zugleich mit den Darstellungsweisen nach ganz neuen Principien, erst am Schlusse bringen.

Bei der Verbrennung des Schwefels, sei es freier (regulinischer) oder an Metalle gebundener, entsteht bekanntlich in erster Linie schweflige Säure, SO_2. Der Schwefel entzündet sich an der Luft schon bei einer unter 300^0 liegenden Temperatur, und wenn er einmal angefangen hat zu brennen, so genügt die dabei entstehende Hitze, um bei hinreichendem Luftzutritt den sämmtlichen Schwefel auf die Entzündungstemperatur zu bringen. Aehnlich verhalten sich eine Reihe von Schwefelmetallen, deren bei weitem wichtigstes für unseren Zweck das Doppelt-Schwefeleisen, FeS_2, ist, obwohl man hier schon ein etwas complicirteres Verfahren einschlagen muß, damit die ganze Masse vollständig verbrannt oder, wie man es hier nennt, abgeröstet werden kann. In beiden Fällen entsteht nun neben der schwefligen Säure, SO_2, auch noch immer etwas Schwefeltrioxyd, SO_3 (Schwefelsäureanhydrid), und bei Gegenwart von Wasser oder Wasserdampf auch Schwefelsäure, SO_4H_2, selbst, mehr oder weniger mit Wasser verdünnt. Auch die wässerige Lösung der schwefligen Säure verwandelt sich, bei Berührung mit Luft, nach und nach in Schwefelsäure. In beiden Fällen ist es natürlich der Sauerstoff der Luft, welcher die SO_2 in SO_3 resp. SO_4H_2 umwandelt, aber diese Reaction geht bei gewöhnlicher oder mäßig erhöhter Temperatur so träge vor sich, daß eine Benutzung derselben für fabrikmäßige Zwecke ganz unthunlich wäre. Um nun das Verbindungsbestreben zwischen SO_2 und O (sei es bei Gegenwart oder bei Abwesenheit von H_2O) zu verstärken, giebt es zwei Mittel. Das eine Mittel, welches man auch bei Abwesenheit von Wasser in flüssiger oder dampfförmiger Gestalt anwenden kann, besteht in der Anwendung poröser Körper, welche den Sauerstoff sowie wohl auch die schweflige Säure verdichten; bei der viel

größeren Nähe, in welche die Molecüle auf diese Weise gebracht werden, steigert sich ihre Anziehungskraft in dem Maße, daß sie sich schließlich, wenigstens theilweise, mit einander chemisch vereinigen und, je nach Abwesenheit oder Gegenwart von Wasser, Schwefelsäure-Anhydrid oder Hydrat geben. Als solche poröse Körper hat man in der That Bimsstein, gebrannten Thon, Chromoxyd, Eisenoxyd, Kupferoxyd, ja selbst Baumwolle empfohlen. Indessen ist die Wirkung dieser Körper, welche immer durch erhöhte Temperatur verstärkt werden muß, so unvollständig, daß von ihrer technischen Anwendung ganz hat abgesehen werden müssen. Etwas besser sieht es mit dem Platin aus, welches bekanntlich eine außerordentlich starke verdichtende Kraft an seiner Oberfläche auf die Gase ausübt, so daß z. B. Wasserstoff und Sauerstoff dadurch zur directen Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur gebracht werden können. Je feiner vertheilt das Platin ist, um so größer also seine Oberfläche für ein bestimmtes Gewicht ist, desto energischer wirkt es in dieser Beziehung, und man hat die besten Resultate mit platinisirtem Bimsstein und Asbest erhalten. Es wird davon erst bei der rauchenden Schwefelsäure näher die Rede sein; an dieser Stelle genüge es mitzutheilen, daß auch das Platin, selbst in seiner feinst vertheilten Form, nicht als Grundlage einer wirklichen Fabrikation von Schwefelsäure dienen kann, und daß der einzige bis jetzt gelungene Versuch, es zu verwenden, von schon fabricirter englischer Schwefelsäure ausgeht, um daraus Anhydrid darzustellen.

Das zweite Mittel, welches sich darbietet, um den Luftsauerstoff mit der schwefligen Säure verbindungsfähiger zu machen, ist das einzige, welches in der Praxis wirklich angewendet wird. Es beruht auf der Eigenschaft der Säuren des Stickstoffs, mit schwefliger Säure bei Gegenwart von Wasser sich zu Schwefelsäure und Stickoxyd zu zersetzen, und auf der Eigenschaft des Stickoxydes, bei Gegenwart von Sauerstoff (oder Luft) wieder höhere Oxyde (Säuren) des Stickstoffs zurückzubilden. Das Nähere über diesen Vorgang wird erst später, bei Betrachtung der Theorie des Schwefelsäurebildungs-Processes, angeführt werden.

Es ist eben bemerkt worden, daß die Reaction zwischen Stickstoffsäuren und schwefliger Säure nur bei Gegenwart von Wasser vor sich geht, und es muß sofort hinzugefügt werden, daß in der Praxis bedeutend mehr Wasser erforderlich ist, als hinreicht, um SO_4H_2 zu bilden; es entsteht also immer eine verdünnte Schwefelsäure, und diese muß für die meisten Zwecke noch weiter concentrirt werden.

Für manche Zwecke ist auch die gewonnene Säure noch von gewissen Substanzen zu befreien, welche durch die angewendeten Rohmaterialien oder Apparate in sie gelangen, und man hat dann also eine Reinigung der Schwefelsäure vorzunehmen.

Es ergiebt sich daraus folgende Eintheilung unseres Gegenstandes. Wir haben:

1. Die Erzeugung von schwefliger Säure zu besprechen und zwar, da die betreffenden Processe sehr verschieden von einander sind, sowohl was die Apparate als was die Ausführung betrifft a. aus Schwefel, b. aus Schwefelmetallen.

2. Haben wir die Verwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure zu beschreiben, welche stets in den sogenannten Bleikammern vorgenommen

wird, und dabei auch die Einführung der Salpetersäure, des Dampfes ꝛc., sowie die Wiedergewinnung der durch den Zug fortgeführten Salpetergase zu beschreiben;

3. ist die Reinigung,

4. die Concentration der Schwefelsäure zu beschreiben, und es schließt sich

5. die Verwerthung der bei der Fabrikation namentlich aus Schwefelmetallen fallenden Nebenproducte an. Allen diesen Capiteln aber werden wir eine Besprechung der Rohmaterialien der Schwefelsäurefabrikation voranschicken.

Viertes Capitel.

Die Rohmaterialien der Schwefelsäurefabrikation.

1. Schwefel.

Die Eigenschaften und Gewinnung des Schwefels sind schon in einer früheren Abtheilung dieses Sammelwerkes (Technologie der chemischen Producte, die durch Großbetrieb aus unorganischen Materialien gewonnen werden, von Dr. Ph. Schwarzenberg, 1865, S. 3 bis 33) ausführlich und mit vollster Sachkenntniß behandelt worden, und es sei mithin auf jenes Werk verwiesen, und hier nur Einiges angeführt, was in späteren Publicationen enthalten und für den chemischen Fabrikanten von Interesse ist.

Obgleich, wie wir weiter unten sehen werden, der Schwefel wenigstens in Europa zum größten Theile als Rohmaterial für die Schwefelsäurefabrikation verdrängt worden ist, hauptsächlich darum, weil sein Preis demjenigen des Pyrit-Schwefels gegenüber zu hoch ist, so ist doch die Ausfuhr aus Sicilien fast stetig gestiegen, wie dies folgende Tabelle zeigt (Hasenclever, in Hofmann's Amtl. Bericht über die Wiener Ausstellung von 1873, S. 155):

1862	143 323	Tonnen
1863	147 035	„
1864	139 841	„
1865	138 232	„
1866	179 110	„
1867	192 320	„
1868	172 387	„
1869	170 141	„
1870	172 751	„
1871	171 236	„

1875 wurden aus den drei Haupthäfen Siciliens sogar 217 976 Tonnen Schwefel exportirt, wovon nach England 50 195, nach Frankreich 40 464 und nach Amerika 26 139 Tonnen gingen (Wagner's Jahresb. f. 1876, 296).

Der Grund dieses großen Exportes liegt zum Theil wohl in der vermehrten Production von Schießpulver, zum größten Theil jedoch jedenfalls in der massenhaften Verwendung des Schwefels in den Weinbergen von Frankreich, Italien und Spanien gegen die Traubenkrankheit. Es war in der That in erster Linie die große Preissteigerung des Schwefels in Folge der Nachfrage aus den Weinländern, welche seine Verdrängung aus den Schwefelsäurefabriken beeinflußt hat, nachdem schon in einer früheren Periode eine willkürliche Preiserhöhung des Schwefels den Gebrauch des Pyrites überhaupt erst eingeführt hatte.

Bei den großen Vorzügen, welche die Fabrikation aus Schwefel gegenüber derjenigen aus Pyriten darbietet, könnte man annehmen, daß vielleicht in Zukunft, wenn entweder ein anderes Mittel gegen die Traubenkrankheit gefunden oder die vielen anderen bekannten Schwefellager ernstlich ausgebeutet werden würden, der Preis des Schwefels wieder tief genug sinken könnte, um seine Wiedereinführung in die chemischen Fabriken allgemeiner zu machen; aber dies ist, außer unter besonderen Umständen, wie sie z. B. in Amerika obwalten, kaum anzunehmen, seitdem die kupferhaltigen Pyrite aufgetreten sind, bei denen das Kupfer immer die Hauptsache bleibt, und deren Schwefel immer billiger als der reguliniſche sein wird, eben weil er verwendet werden muß, wenn man das Kupfer gewinnen will.

Ein sehr eingehender Bericht über die Schwefelindustrie Siciliens, nach einem amtlichen Berichte des Bergingenieurs Parodi, ist von Angelo Barbaglia in dem Hofmann'schen amtlichen Wiener Ausstellungsbericht (I, S. 144 ff.) gegeben worden; es sind dort auch die neueren Oefen zur Gewinnung des Schwefels durch Ausschmelzen beschrieben, welche freilich meist verlassen worden sind, ebenso wie die Extraction des Schwefels vermittelst Schwefelkohlenstoffs; nur der Apparat von Thomas zum Schmelzen mit gespanntem Wasserdampf (wesentlich gegründet auf den Schaffner'schen, bei der Regeneration des Schwefels aus Sodarückständen zu beschreibenden Apparat) ist von, auch nicht allgemeinem, Erfolge begleitet gewesen. Nach A. Bauer's officiellem (österreich.) Ausstellungsberichte, Gruppe III, Section I, S. 2, wäre Gritti derjenige, welcher diesen Apparat in Sicilien eingeführt hätte. Der Gritti'sche Apparat, welchen Barbaglia nicht erwähnt, soll die Mängel aller früheren Apparate beseitigt haben. Jedenfalls erhält man mit dem Dampfapparat ein viel höheres Ausbringen als mit den Calcaroni, z. B. aus 22procentigem Erze mit Dampf 21 Schwefel, im Calcarone nur 15 Schwefel; dem gegenüber stehen die Kosten für Brennmaterial und die höheren Anlage- und Unterhaltungskosten der Dampfapparate. Nach Parodi (bei Schiff, Ber. d. Berl. chem. Gesellsch. 1874, S. 358) soll der disponible Schwefelvorrath Siciliens noch circa 10 Millionen Tonnen betragen, also voraussichtlich mit der Mitte des nächsten Jahrhunderts sein Ende erreichen. Andere Berechnungen geben mehr als das Doppelte.

Die neueren Methoden der Schwefelgewinnung sind ausführlich beschrieben und durch Abbildungen illustrirt in Kerl-Stohmann's Chemie (3. Aufl.) VI, 26 ff.

Außer den großen von Schwarzenberg ausführlich behandelten Vorkommen des Schwefels in Sicilien, der Romagna und anderen Theilen Italiens, Croatien, Polen, Spanien 2c. sind folgende wichtigere Quellen dafür neuerdings beschrieben worden. An den Küsten des Rothen Meeres hat die „Compagnie soufrière“ an zwei Punkten, in Djemsah und Ranga, werthvolle Minen angelegt. Djemsah allein vermag monatlich 300 Tonnen Schwefel zu liefern. In Island sind große Schwefellager entdeckt worden, welche diejenigen von Sicilien weit übertreffen sollen; ferner auf der Insel Saba, wo die reichsten und zugänglichsten Schwefellager der Erde existiren sollen, mit mehr als 60 Proc. Schwefel in dem Muttergestein (Gyps). (Kingzett in „Iron“ 1876, Bd. VII, S. 610.) In der Sierra Nevada (Vereinigte Staaten von Nordamerika) befinden sich auch großartige Schwefelbergwerke, nach Vogel (Zeitschr. f. chem. Großgew. II, 10).

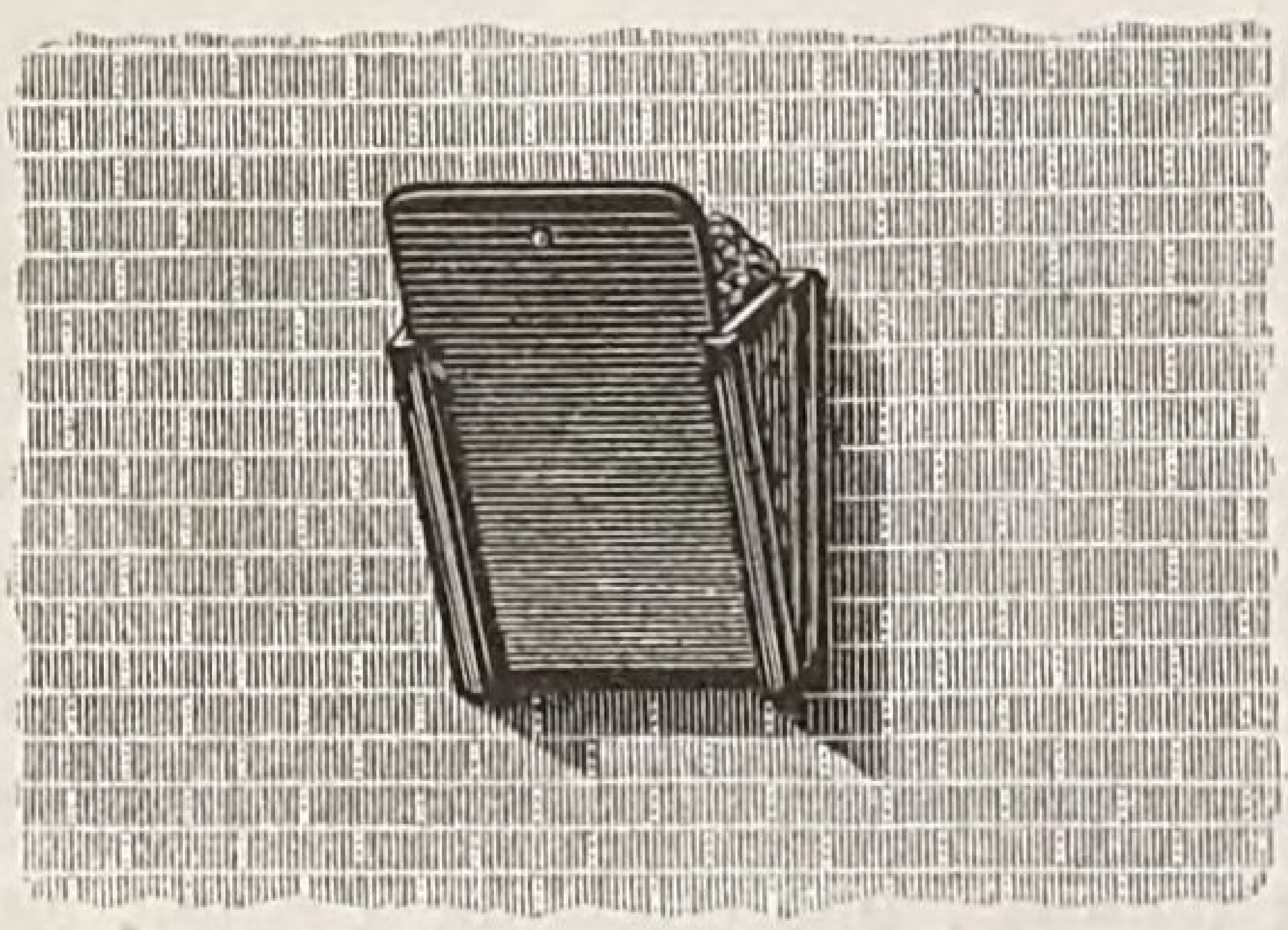
Sehr interessant ist die von Cl. Winkler (in Freiberg) in dem Schwefelwerk zu Swoscowice bei Krakau eingerichtete Schwefelgewinnung (Post, Zeitschr. f. d. chem. Großgew. I (1876), 66). Es besteht dort ein in Mergel eingelagertes Schwefellager von 8000 m × 3200 m Ausdehnung; jährlich werden 24000 t Mergel gewonnen, wovon jedoch nur 8000 t verarbeitungswürdig sind. Bisher wurde der Schwefel durch Destillation in eisernen cylindrischen Oefen gewonnen, welche in 24 Stunden $14^1/_2$ t Erz durchsetzen, aber nur bis zu einem Ausbringen von 10 Proc. Schwefel verwendet werden konnten, und erhebliche Verluste durch Bildung von Calciumsulfid und Schwefelwasserstoff ergaben. Winkler hat nun die Extraction der Erze durch Schwefelkohlenstoff eingeführt, was leicht und vollkommen von statten geht. Der Schwefelkohlenstoff wird in stehenden eisernen Retorten aus Holzkohle und Schwefel dargestellt, und die Extraction des Stufferzes damit in großen eisernen Cylindern vorgenommen. Man giebt drei Aufgüsse von Schwefelkohlenstoff; der anhaftende Rest desselben wird durch Wasserdampf ausgetrieben und wieder condensirt; auch die Schwefellösung wird mit Wasserdampf destillirt. Der ganze Schwefelgehalt des Erzes wird in sehr reiner Form, mit sehr wenig Brennmaterial und mit nur $^1/_2$ Proc. Schwefelkohlenstoffverlust gewonnen. Mit den jetzigen Einrichtungen gewinnt man etwa 25 t monatlich; aber man war damit beschäftigt, einen Apparat für die Verarbeitung von jährlich 2000 t Schwefelerz anzulegen. — Aus einer neuerdings erschienenen ausführlichen Beschreibung des Vorkommens zu Swoszowice von Nawratil (Dingl. Journ. CCXXVII, 289) geht hervor, daß der größte Theil des Schwefels daselbst durch gespannten Wasserdampf nach dem Schaffner'schen Verfahren ausgeschmolzen wird, mit einem daselbst genauer beschriebenen Apparate; er wird dann noch durch Destillation gereinigt. Nur die Abfälle, das Schwefelklein, allerdings gerade das schwefelreichste Gestein, werden mit Schwefelkohlenstoff extrahirt. Der Apparat, das Verfahren und die Darstellung des Schwefelkohlenstoffs selbst sind a. a. O. ausführlich beschrieben.

Die Raffinirung des Schwefels geschieht jetzt meist in dem bekannten Apparat von Dujardin (bei Schwarzenberg a. a. O., S. 23) und wird z. B.

in Belgien schwunghaft betrieben. Im Jahre 1871 wurden daselbst 5 282 576 kg raffinirt. Beim Gießen in Formen wendet man einen von Reis construirten Apparat an, bei welchem die einzelnen Formen an den Reifen eines horizontalen und drehbaren Rades befestigt sind, und dadurch leicht und rasch durch Drehung unter den aus den Kammern ausfließenden Schwefel gebracht werden können. Ersparniß an Zeit und Arbeitskraft sind die mit diesem Apparate verbundenen Vortheile (Bauer a. a. O.).

Die Erzeugung von Schwefel durch Destillation der Pyrite hat gegenwärtig ihre Bedeutung verloren, wird jedoch noch immer auf den Werken der Firma J. D. Starck zu Littmitz und Altsattel in Böhmen betrieben, um die zur Eisenvitriolgewinnung nöthigen Kiesabbrände zu erhalten. In den Jahren 1863 bis 1872 gewann man immerhin daraus 48 821 Centner Schwefel. Die Destillation geschieht dort in thönernen Röhren, 1 m lang, 12 cm hoch und 14 cm breit, rückwärts ganz offen, nach vorn zu einer Spitze von 2 cm Durchmesser verengt; sie sind mit Kochsalz glasirt und liegen zu drei Reihen à 7 Röhren in einem Ofen. Als Vorlage dient für jede Röhre ein halb mit Wasser gefülltes Blechkistchen, welches an dem verjüngten Ende der Retorte angesetzt ist. Der Pyrit wird durch das offene Ende eingetragen, ein schief geneigtes Blechstück vorgeschoben, und die entstandene Fuge mit Sand oder Kiesabbrand verschlossen, wie es beistehende Figur 5 zeigt.

Fig. 5.



Man gewinnt hier nur ein Drittel des im Pyrit enthaltenen Schwefels, dagegen soll man die Hälfte (?) des Pyritschwefels in einem in Schweden üblichen continuirlichen Ofen gewinnen, welcher nach Art eines continuirlichen Kalkofens eingerichtet ist und dessen oberer Theil sich in einen hölzernen, als Condensationsraum fungirenden Schlot fortsetzt. Nachdem der Ofen ein= für allemal mit Brennstoff angeheizt ist, beschickt man ihn mit Pyrit, von dem ein Theil verbrennt, während die Hälfte seines Schwefels sich verflüchtigt und oben condensirt wird. Durch eine seitlich oben angebrachte Oeffnung kann von Zeit zu Zeit neuer Pyrit oben eingetragen und durch eine andere Oeffnung die Abbrände unten ausgezogen, mithin das Brennen continuirlich fortgesetzt werden.

In neuester Zeit ist von P. W. Hofmann (Dingl. Journ. CCXX, 232; Wagner's Jahresb. f. 1876, 292) ein Vorschlag zur Gewinnung von Schwefel aus dem an den Pyrit=Gruben massenhaft erhaltenen und schwer zu verwerthenden Erzklein gemacht worden. Leitet man über zur dunklen Rothglut erhitztes Schwefelcalcium (aus Sodarückstand) schweflige Säure, so wird die letztere anfänglich vollständig absorbirt; dann destillirt Schwefel über und das Schwefelcalcium verwandelt sich in Calciumsulfat. Leitet man nun über dieses im Glühen Leuchtgas, oder glüht man es nach genügendem Zusatz von Kohle, so erhält man wieder Schwefelcalcium, welches von Frischem benutzt werden kann.

Man sollte also, nach Hofmann, den Feinkies gleich an den Gruben verbrennen, aus den Röstgasen mit Hülfe von Schwefelcalcium Schwefel abscheiden und in den Handel bringen, die Röstrückstände nach einem im sechszehnten Capitel der Schwefelsäurefabrikation zu behandelnden Verfahren auf Zinkchlorid und Glaubersalz verarbeiten und das dann fallende Eisenoxyd in Hohöfen verhütten. Praktische Ausführung hat dieser Vorschlag nicht gefunden und ist dazu auch keine Aussicht vorhanden, seitdem mit Hülfe der Etagen-Oefen das Erzklein sich mindestens ebensogut wie das Stufferz verwerthen läßt.

Gerlach (Deutsch. Pat. 229, 3. Juli 1877) will Schwefel aus Schwefelerzen und besonders aus der Reinigungsmasse der Leuchtgasfabriken dadurch gewinnen, daß er sie in eisernen oder thönernen Retorten erhitzt, indem gleichzeitig durch glühende Röhren überhitzter Wasserdampf durchgeleitet wird. Die Destillation des Schwefels soll ungemein rasch von statten gehen.

Nach einem französischen Patente der Gesellschaft von St. Gobain (Nr. 107 820, 28. April 1875) sollte man auf der obersten Etage eines gewöhnlichen Plattenröstofens für Schwefelkies (siehe deren Beschreibung in dem betreffenden Capitel) eine irdene Retorte anbringen, in welcher der Pyrit zuerst durch Destillation eines Theiles seines Schwefels beraubt wird, welcher in den bekannten Condensationskammern als Stangenschwefel oder Schwefelblumen aufgefangen wird. Man läßt nach einiger Zeit den theilweise entschwefelten Pyrit auf die nächste Etage und so weiter nach unten fallen; hier verbrennt dann der übrige Schwefel und die Röstgase gehen in die Bleikammern, während ihre Hitze die Destillation des frischen Pyrites in der Retorte bewirkt. — Dieses Verfahren taugt nicht viel; die Schwefelblumen, welche man erhält, sind ungemein sauer und sowohl der Ofen als auch die Bleikammern gehen ungemein schlecht.

Man unterscheidet im Handel bei dem sicilianischen Schwefel (dem einzigen, welcher bis jetzt für die Schwefelsäurefabrikation in Betracht kommt) drei Sorten. Die erste besteht aus großen, glänzenden bernsteingelben Stücken (englisch: „firsts") und wird nur selten für den vorliegenden Zweck gebraucht. Die zweite Qualität („seconds") ist nicht so glänzend, aber noch schön gelb; die dritte („thirds") hat keine rein gelbe Farbe, und bei beiden Sorten ist, so wie sie in England ankommen, sehr viel Pulver. Sie sind übrigens im Ganzen noch sehr rein, und dürften selten über 2 Procent (oft nur $^1/_2$ Procent) Asche hinterlassen.

Die Prüfung auf Asche, durch Verbrennen einer gewogenen Quantität Schwefels in einem Porcellanschälchen, ist die einzige und völlig genügende technische Probe, welche in den Fabriken damit angestellt zu werden braucht.

2. Schwefelkies (Pyrit).

Nur ein verhältnißmäßig sehr geringer Theil der Schwefelsäure wird jetzt noch aus Rohschwefel producirt; schon im Jahre 1868 berichtete ein gründlicher Kenner dieser Industrie, Mactear in Glasgow, daß von 160 000 Tonnen Schwefel, welche im vorhergehenden Jahre in England consumirt worden seien, nur 10 000 bis 20 000 aus Rohschwefel bestanden hätten, während der Rest aus Pyriten stamme, von denen 375 000 Tonnen verbrannt worden seien. Das Ver-

hältniß ist heutzutage in England noch viel ungünstiger für den Rohschwefel geworden; derselbe wird nur noch in einigen kleinen Fabriken consumirt, welche Schwefelsäure von besonderer Reinheit für specielle technische Zwecke fabriciren; sämmtliche Soda, sämmtliches Superphosphat und sogar die meiste als solche verkaufte Schwefelsäure stammen von Pyriten ab.

Auch in Deutschland ist der Schwefel so gut wie ganz als Rohmaterial der Schwefelsäurefabrikation verdrängt worden. Dagegen wird in den Vereinigten Staaten von Nordamerika, deren chemische Production freilich gegenüber derjenigen Europas sehr unbedeutend ist, noch ausschließlich Schwefel zu diesem Zwecke angewendet, und zwar theils aus Sicilien importirter, theils in mehreren Staaten und Territorien der Union (Nevada, Utah, Wyoming, Montana) gefundener. Obwohl in Amerika auch große Mengen von Pyrit vorhanden sind, so gestatten die enormen Entfernungen der natürlichen Fundstätten von den Industriecentren die Anwendung desselben nicht. Die vor einigen Jahren von einigen Fabrikanten versuchsweise eingeführte Abröstung von Kiesen ist daher wieder eingestellt worden (siehe Goldschmiedt, Oesterr. Ber. üb. d. Ausstell. in Philad., VII, 5). Auch die weit verbreiteten und unerschöpflichen Kupferkieslager, welche an demselben Orte S. 11 erwähnt werden, zu Vermont, Missouri, Lake Superior, Tennessee, Virginia 2c., haben noch keine ähnliche Verwerthung gefunden, wie die spanischen und norwegischen Kiese in Europa; doch kann dies nur eine Frage der Zeit sein.

Die erste Anwendung der Pyrite zur Schwefelsäurefabrikation wird gewöhnlich einem Mr. Hill aus Deptford zugeschrieben, welcher schon 1818 ein Patent dafür in England nahm. In Frankreich scheint Clément-Desormes die ersten Vorschläge und Experimente in dieser Richtung gemacht zu haben; seine Versuche schlugen jedoch fehl, weil er glaubte die Verbrennlichkeit des Pyrits durch Zusatz von Kohle erhöhen zu müssen; dies ist einmal unnöthig bei richtiger Construction der Oefen und zweitens ist die dabei in die Kammern gehende Kohlensäure dem Processe sehr schädlich. Eine große Schwierigkeit bezog sich namentlich auf das Anzünden der Pyrite. So lange man versuchte, dieses in der bei anderen Feuerungs- und Röstungsprocessen üblichen Weise von unten her zu thun, konnte man nicht zum Ziele kommen; nach mündlichen Mittheilungen von Herrn B. Todd (Regierungsinspector der Sodafabriken in Newcastle am Tyne) habe ein Arbeiter seines Vaters in Cornwall um 1830 zufällig das Anzünden von oben aufgefunden, wie es noch jetzt allgemein ausgeübt wird. Indessen wird allgemein das Hauptverdienst in der Einführung des Pyrites den Herren Perret & Sohn in Chessy zugeschrieben, welche darauf schon durch die Nothwendigkeit geführt wurden, einen auf seinen Kupfergehalt zu verarbeitenden Pyrit vorher zu entschwefeln, und die dabei sich entwickelnden Gase zu condensiren; an eine Verdrängung des sicilianischen Schwefels war dabei noch gar nicht gedacht. Perret & Sohn erforschten mit größter Sorgfalt alle für die angemessene Verbrennung des Minerales nöthigen Bedingungen, und ihnen gebührt die Ehre, die sich der Lösung dieser Aufgabe entgegenstellenden Schwierigkeiten überwunden und den Proceß zu einem technisch brauchbaren gemacht zu haben. Schon 1833 hatten sie Eisenkies mit Erfolg verbrannt, und in einem vom 20. November 1835 datirten Patente beschrieben sie ihr Verfahren, zu welchem Olivier, der mit ihnen associirt war, den ersten An-

stoß gegeben haben soll. Im Jahre 1837 finden wir Schwefelkies in Böhmen von Wehrle und Braun zur Erzeugung von schwefliger Säure benutzt (Graham-Otto, Lehrb. d. Chem., 4. Aufl., III, I, S. 545); schon 1833, also gleichzeitig mit Perret, war die Methode von J. Brem in Oesterreich eingeführt worden (Bauer a. a. O., S. 6).

Diese Versuche, die Schwefelsäure aus Pyrit darzustellen, hatten jedoch nur locales Interesse, und man würde wohl noch lange nicht daran gedacht haben, sich des sicilianischen Schwefels entschlagen zu wollen, wenn nicht, sehr zur Unzeit, die neapolitanische Regierung im Jahre 1838 sich hätte verleiten lassen, dem Marseiller Hause Taix & Comp. das Monopol für die Ausfuhr von sicilianischem Schwefel zu verleihen. Habgierigerweise erhöhte diese Firma sofort den Preis des Schwefels von 100 Mark auf 280 Mark, und würde damit der eben im Aufblühen begriffenen Industrie der künstlichen Soda den Todesstoß versetzt haben, wenn man eben in der Welt keine andere Quelle für den Schwefel kännte, und wenn eine solche unnatürliche Maßregel sich überhaupt hätte durchführen lassen. Aber der Versuch dazu kam eben zu spät; gerade nachdem Perret & Sohn bewiesen hatten, daß man den in den meisten Culturländern vorkommenden Pyrit ohne Schwierigkeit zur Schwefelsäurefabrikation benutzen könne. Das Resultat war ein solches, wie man es voraussehen konnte. Nachdem einmal die Endeckung einer neuen Schwefelquelle zur Nothwendigkeit geworden war, wurden binnen einem Jahre nach Eintritt der Preiserhöhung des sicilianischen Schwefels in England fünfzehn Patente für Verwendung von Pyrit zur Erzeugung von schwefliger Säure, und eine noch größere Anzahl für Darstellung von Schwefel aus Pyrit, Gyps &c. genommen.

In England wäre, nach J. S. Muspratt (dessen Chemistry, II, S. 1023), Dr. Thomas Thomson derjenige gewesen, welcher in dieser Krisis in England zuerst die Aufmerksamkeit auf den Pyrit lenkte; doch ist es nicht anzunehmen, daß nicht viele andere damals gleichzeitig darauf gekommen seien. Erwiesen ist es, daß Thomas Farmer in London der Erste in England gewesen ist, welcher 1839 in erheblicherem Maßstabe den Pyrit zur wirklichen Schwefelsäurefabrikation verwendet hat (Hofmann, Report by the Juries on the Exhibition of 1862, Class II, Section A, p. 12).

In Deutschland scheint es zuerst die Okerhütte am Rammelsberge bei Goslar gewesen zu sein, welche 1840 die dortigen Kiese in der Weise abröstete, daß die gebildete schweflige Säure in Bleikammern in Schwefelsäure übergeführt wurde, und andere Hütten (z. B. die Freiberger) folgten ihrem Beispiele. Dabei war nicht allein der Umstand maßgebend, daß die Schwefelsäure mit geringen Kosten als Nebenproduct aus der sonst geradezu verlorenen schwefligen Säure gewonnen werden konnte, sondern daß die letztere als „Hüttenrauch" die Vegetation in weitem Umkreise um die Hütten herum zerstörte, und man sich genöthigt sah, Mittel zu ihrer Beseitigung zu ergreifen, selbst wenn man dabei keinen Gewinn hätte erzielen können.

Das sicilianische Schwefelmonopol dauerte freilich nicht lange; diplomatischer Druck von Seiten Englands führte bald zu seiner Abschaffung, und mit Erniedrigung der Schwefelpreise kehrte die Mehrzahl der Fabriken zunächst zur Verbrennung von Rohschwefel zurück. Aber das Eis war einmal gebrochen; man

hatte sich überzeugt, daß man sich von dem sicilianischen Schwefel emancipiren könne; die Besitzer von Pyritgruben ließen es sich angelegen sein, die Verwerthung des Pyrites durch billige Preise zu befördern, und so wurde im Laufe der folgenden zwei Decennien allmälig, aber stetig, der Schwefel aus seiner Rolle in der Schwefelsäurefabrikation immer mehr verdrängt, in dem Maße, als auf der einen Seite der Rohschwefel aus den oben berührten Ursachen (Traubenkrankheit ꝛc.) theurer wurde, und als mehr und mehr Pyritquellen eröffnet wurden.

Ein entscheidendes Gewicht in die Wagschale zu Gunsten der Pyrite warf der Umstand, daß immer mehr kupferhaltige Pyrite in den Handel kamen, namentlich aus Spanien, aber auch aus anderen Quellen, bei denen einmal der Schwefel abgeröstet werden mußte, ehe sie auf ihren Kupfergehalt verarbeitet werden konnten. Schon für Perret & Sohn war dies der Ansporn für ihre Bemühungen gewesen; aber in viel kolossalerem Maßstabe ist dies durch die Eröffnung der Kupferkiesgruben in Südspanien, Portugal und Norwegen geschehen. In England sind heutzutage die eigentlichen Schwefelkiese (FeS_2) ihrerseits schon fast ganz verdrängt worden, und haben ihren Platz den kupferhaltigen Pyriten einräumen müssen; weniger ist dieses bis auf die letzten Jahre der Fall in Frankreich und Deutschland, wo man ausreichende einheimische Quellen guten, reichhaltigen Pyrites hat, die in England nur spärlich vorkommen; aber auch in jenen Ländern werden immer mehr kupferhaltige Pyrite verwendet. Der Pyrit hatte schon im Jahre 1867 den Schwefel in Frankreich so gut wie vollständig als Material der Schwefelsäuregewinnung aus den großen Industriecentren verdrängt (Rapport du Jury International, Expos. Univ. de 1867, tome VII, p. 19). In Deutschland ist das Verhältniß etwas später, aber ebenso vollkommen eingetreten, und die Rückkehr zu sicilianischem Schwefel, über welche Hasenclever (a. a. O., S. 155) von einigen Fabriken in Hannover, Hamburg und Stettin, als Folge der hohen Kiespreise während der fieberhaften Jahre von 1871 bis 1873, berichtet, ist nur temporär gewesen und mit dem Sinken der Preise des Pyrits sofort wieder verschwunden.

Von der Verwendung des Schwefelkieses ausgehend ist man also zunächst zu kupferhaltigen Schwefelkiesen übergegangen, und es folgte dann die Anwendung von blendigen und glanzigen Kiesen; ferner von Hüttenproducten, wie Kupferrohstein in Mansfeld und Swansea; gegenwärtig verarbeiten die Freiberger Hütten, was vor einigen Jahren ganz unmöglich ausgesehen hätte, sogar arme Bleisteine von etwa 22 Proc. Schwefelgehalt (Bode, Beitr. z. Theorie und Praxis der Schwefelsäurefabrikation 1872, S. 1). Ueber die Verwendung anderer als eigentlicher Pyrite wird später Näheres mitgetheilt werden.

Einen Begriff von der Ausdehnung, welche die Verwendung des Schwefelkieses gewonnen hat, werden die folgenden Tabellen geben, welche von Hasenclever (a. a. O., S. 156) mitgetheilt werden; die erste derselben ist aus Hunt's „Mineral Statistics“ für die letzten Jahre vervollständigt worden. Die Einfuhr von Schwefelkies und Schwefel nach Großbritannien betrug in Tonnen (N. B. Natürlich dient der Schwefel hauptsächlich zu anderen Zwecken, als denjenigen der Schwefelsäurefabrikation, z. B. zum Schießpulver):

	Schwefelkies aus								Schwefel aus
	Norwegen	Deutschland	Belgien	Portugal	Spanien	Italien	Verschiedene Bezugsquellen	Summa	Sicilien
1862	4 975	6 817	9 860	53 296	33 717	—	2187	110 852	54 200
1863	6 736	15 409	12 059	109 180	33 213	—	2628	179 225	43 060
1864	16 087	12 751	7 069	118 489	15 529	—	1065	170 990	40 420
1865	22 229	14 727	2 121	137 787	16 393	—	369	193 626	49 840
1866	38 262	21 574	4 006	165 993	11 910	1226	1625	244 596	62 850
1867	77 895	34 592	2 299	105 556	50 222	—	2134	272 698	59 270
1868	63 007	41 559	—	75 883	47 458	794	1019	229 720	64 080
1869	63 091	13 983	—	140 805	99 648	—	2420	319 947	51 580
1870	67 464	14 914	—	174 459	150 996	—	3676	411 512	54 120
1871	74 416	12 809	—	120 573	242 163	—	4581	454 542	—
1872	71 665	5 682	—	180 329	257 429	—	2521	517 626	—
1873	67 462	—	—	199 559	246 692	—	6634	520 347	—
1874	41 004	—	—	162 569	294 117	—	907	498 637	—

Auch die folgende Tabelle stammt aus derselben Quelle (Hasenclever a. a. O.). Die Schwefelkiesproduction (in Tonnen) betrug in den Gruben von:

	Belgien	Chessy und Saint Bel bei Lyon	Goslar	Siegen (Meggen)	Sämmtliche andere preuß. Gruben
1862	—	45 973	—	14 850	7461
1863	36 244	59 699	—	28 765	5934
1864	28 956	61 103	—	29 115	3437
1865	31 818	63 538	—	34 060	4187
1866	55 004	65 222	—	50 875	4302
1867	41 298	75 653	1599	71 835	4756
1868	37 933	75 656	2635	90 100	3953
1869	31 670	91 020	2689	64 789	6394
1870	28 665	63 464	3225	92 048	3191
1871	42 272	68 797	3324	110 432	4574
1872	40 932	99 000	3640	144 745	964
1873	—	127 000	1217	123 172	3748

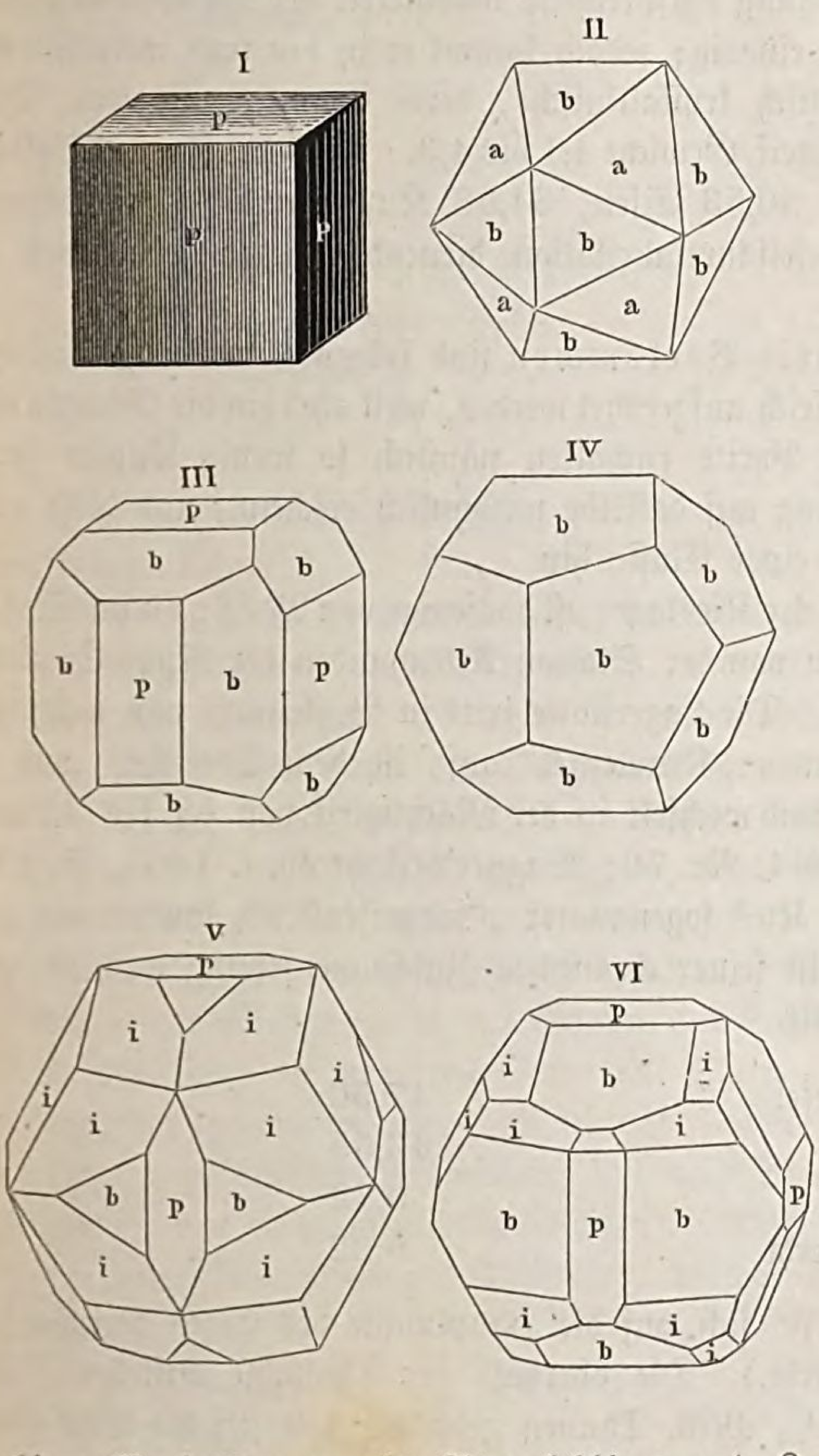
Zu der englischen Einfuhr ist noch die Production in Großbritannien selbst zu rechnen, welche im Jahre 1874 nach Hunt's „Mineral Statistics“, S. 63, sich auf 56 208 Tonnen belief.

Was man im technischen Sinne als Schwefelkies, Kies oder Pyrit bezeichnet, ist so gut wie nie reines Doppeltschwefeleisen (FeS_2), sondern entweder ein Gemenge desselben mit Gangart, oder noch häufiger zugleich mit anderen Schwefelmetallen, wie die zahlreichen Analysen ausweisen. Das Doppeltschwefeleisen selbst kann vorhanden sein als eigentlicher Schwefelkies, oder als Binarkies. Der Schwefelkies (Eisenkies, eigentlicher Pyrit) krystallisirt im regulären System, und zwar parallelflächig hemiëdrisch; die Hemiëdrie zeigt sich selbst auf den Würfelflächen durch verschiedene Streifung (vgl. Figur 6). Außer dem Würfel I findet man häufig das Octaëder *a*, oft modificirt durch die Flächen des Pentagonaldodekaëders *b* und dadurch, wenn beide Flächen gleichmäßig ausgebildet sind, das Ikosaëder (II) gebend. Das Pentagonaldodekaëder (Fig. III) *b* ist sehr häufig; ebenso die combinirten Formen (Fig. IV, V, VI); auch kommen Zwillingskrystalle vor. Die Krystalle sind oft sehr deutlich ausgebildet, aber in den im Großen angewendeten Pyriten meistens ganz undeutlich (derb). Die Farbe des reinen Pyrits ist speisgelb, und von der des Kupferkieses leicht zu unterscheiden; der derbe Kies des Handels zeigt oft andere, selbst schiefergraue Farbe; Strich (Pulver) bräunlich schwarz. Seine Spaltbarkeit nach den

Hexaëderflächen ist nicht sehr ausgebildet; die Bruchflächen sind muschlig oder uneben. Härte 6 bis $6^1/_2$, specif. Gewicht 4,83 bis 5,2. Reines FeS_2 enthält in 100 Theilen 46,67 Eisen und 53,33 Schwefel.

Nach Mène enthalten die Pyrite von vulcanischen Formationen kein Wasser, dagegen diejenigen von sedimentären Formationen sowohl Wasser als eingemengten Thon. Die ersteren seien die gelben oktaëdrischen Pyrite, welche an der Luft nicht verwittern; dagegen kommen aus den sedimentären Formationen die weißen, cubischen Pyrite, welche sich sehr leicht zu Eisensulfat verändern (Compt. rend. 29. April 1867; Monit. Scient. 1867, p. 422).

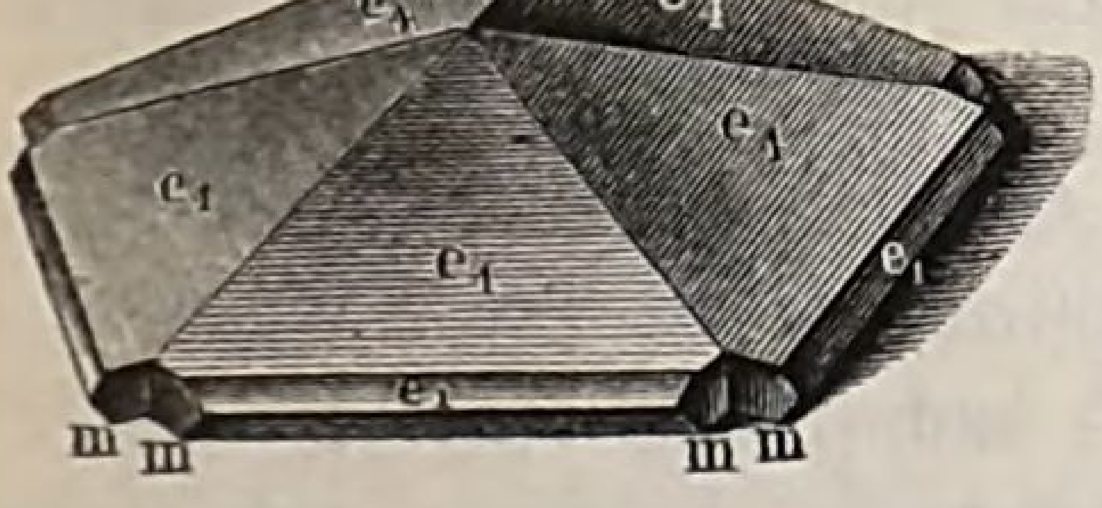
Fig. 6.



Der Binarkies (Strahlkies, Wasserkies, Markasit) krystallisirt im ein- und einaxigen Systeme. Rhombische Prismen $M = 106^0\,2'$, mit Längsflächen $l = 100^0$ und r, und der Gradendfläche P, zu welcher r unter $158^0\,20'$ geneigt ist. Häufig in Zwillingskrystallen, theilweise nach einer Fläche M zusammengewachsen und dann Speerkies genannt; auch Drillinge, Vierlinge (Figur 7). Fünflinge ꝛc. in kammförmigen Gruppen als Kammkies, in faserigen und dichten, knolligen, traubigen Varietäten ꝛc. als Strahlkies und Leberkies.

Spaltbarkeit undeutlich. Bruch uneben. Härte 6,0 bis 6,5. Specif. Gew. 4,65 bis 4,88. Farbe graulich speisgelb bis grünlichgrau, heller als Schwefelkies. Strich dunkel grünlichgrau. Der Binarkies findet sich namentlich sehr häufig in bituminösen Schiefern und in Steinkohlen, und verwittert noch rascher als der Pyrit unter Bildung von Eisenvitriol und basischem Ferrisulfat.

Fig. 7.



Dem FeS_2 beigemengt ist in Handelserzen oft Magnetkies (rhomboëdrischer Eisenkies) von der Formel Fe_7S_8, mit 60,5 Eisen und 39,5 Schwefel; meist derb, Farbe zwischen Speisgelb und Kupferroth; Härte 3,5 bis 4,5. Specif. Gewicht 4,4 bis 4,7.

Der Kupferkies, welcher dem Eisenkiese so häufig beigemengt ist, zeichnet sich vor ihm durch seine messinggelbe, oft goldgelbe Farbe aus, welche diejenige des Eisenkieses bei größer Beimengung entsprechend modificirt. Er krystallisirt geneigtflächig hemiëdrisch zwei- und einaxig; jedoch kommt er in den uns interessirenden Erzen immer nur als undeutlich krystallinische, derbe Einmengung vor. Seine Härte ist 3,5 bis 4,0, sein specif. Gewicht 4,1 bis 4,3. Nach der Formel $FeCuS_2$ enthält der reine Kupferkies 30,53 Eisen, 34,58 Kupfer und 34,88 Schwefel, doch sind in den zur Schwefelsäurefabrikation dienenden Erzen selten mehr als 4 Procent Kupfer enthalten.

Die hauptsächlichsten Pyrit-Vorkommen sind folgende, wobei die kupferhaltigen mit den kupferfreien zugleich aufgeführt werden, weil ohnehin die Grenzen nicht scharf gezogen sind; manche Pyrite enthalten nämlich so wenig Kupfer (unter 1 Proc.), daß ihre Verwerthung auf dasselbe unthunlich erscheint, und diese gehen mit den ganz kupferfreien in einer Classe hin.

Das bedeutendste deutsche Kieslager ist dasjenige von Meggen im Siegen'schen (Westfalen), 3/4 Stunden von der Station Altenhunden der Ruhr-Siegbahn, aufgefunden im Jahre 1852. Die Lagerstätte tritt in Begleitung von mächtigem Schwerspath in dem sogenannten „Kramenzel" auf, ist dem Streichen nach auf 2000 Lachter Länge bekannt, und wechselt in der Mächtigkeit von 3/4 bis 3 Lachter und darüber („Berggeist" 1864, Nr. 79; Wagner's Jahresb. f. 1865, S. 221). Nach derselben Quelle ist der Kies sogenannter „Graueisenkies", kommt nur ganz derb, frei von Arsen (?) vor, ist seiner chemischen Zusammensetzung nach in allen Teufen gleichartig und enthält

Schwefel	47,50
Eisen	43,55
Kohle	0,32
Kieselerde	8,22

(Diese Analyse, wenn sie sich auf die Hauptmasse des Erzes beziehen soll, ist entschieden zu günstig gefärbt.) Die oberhalb der Thalsohle anstehende Erzmasse wird mindestens auf 4 1/4 Mill. Tonnen geschätzt; wie tief die Erze unterhalb der Thalsohle niedersetzen, ist noch unbekannt (a. a. O.). Das jährlich von diesem Kiese geförderte Quantum ist schon oben S. 76 tabellarisch angegeben worden. Der äußeren Erscheinung nach ist dieses Erz nicht sehr bestechend; sein Ansehen ist grau und unscheinbar; aber es brennt sich sehr gut in den Kiesöfen, und würde noch werthvoller sein, wenn nicht sein Zinkgehalt das Ausbrennen erschwerte (s. später).

Dieses Meggener Erz aus der Grube „Sicilia" soll nach einer größeren Durchschnittsprobe, welche Fresenius analysirte, 45,42 Proc. Schwefel und nur 0,02 Proc. Arsen enthalten; damit stimmt auch Pattinson's Analyse des Durchschnittsmusters von einer ganzen Schiffsladung (in einem noch öfters zu

citirenden Vortrag vor der British Association in Newcastle upon Tyne im Jahre 1864) wie folgt:

	Procent
Schwefel	45,60
Eisen	38,52
Blei	0,64
Thallium	Spur
Zink	6,00
Kobalt	Spur
Arsenik	Spur
Kalk	0,11
Unlösliche kieselige Substanzen	8,70
Sauerstoff (als Fe_2O_3)	0,37
Feuchtigkeit	0,36
	100,30

Nach H. A. Smith dagegen betrüge der Gehalt des westfälischen Pyrits an arseniger Säure 1,878 Proc.; es ist aber nicht anzunehmen, daß ein so hoher Gehalt davon, wenn er normal wäre, den übrigen Beobachtern entgangen wäre. Hjelt (Dingl. Journ. CCXXVI, 175) fand in Kies von der Grube Sicilia nur 0,30 As. Uebrigens sollen die Kiese daselbst neuerdings nicht mehr ganz so reichhaltig brechen, und der Durchschnittsgehalt des Erzes an Schwefel nur etwa 41 bis 42 Proc. betragen. Sein Export nach dem Auslande hat, wegen der Concurrenz der kupferhaltigen Pyrite, sehr abgenommen, sein Consum in Deutschland dagegen hat rapide zugenommen.

Kleinere Lager von Schwefelkies existiren in Deutschland an mehreren Orten in bauwürdiger Menge; z. B. bei Goslar, bei Schwelm in Westfalen, bei Merzdorf in Schlesien, an mehreren Orten am Rhein. Ihre Gesammtproduction ist der Meggener gegenüber sehr unbedeutend. Der Kies vom Rammelsberg am Harz (in der devonischen Formation) soll nach Mène 48,4 Proc. Schwefel enthalten (wohl nur in ausgesuchten Stücken). Nach einer Analyse von Hilgenberg enthält Rammelsberger Kupfererz, welches immer noch hierher gerechnet werden muß:

Kupfer	12,22
Blei	2,43
Eisen	39,10
Zink, Mangan, Nickel, Kobalt	1,23
Arsen	0,18
Antimon	0,16
Schwefel	44,65
Selen, Thallium, Indium, Wismuth	Spuren
	99,97

Das Lager zu Schwelm in Westfalen, an der Grenze der mitteldevonischen Sandsteine und des Eifelkalksteins, hat 3 bis 10 m Mächtigkeit auf einer Fläche

von 600000 qm und ist von reichem Eisenstein bedeckt; der Kies selbst besteht zu zwei Dritteln aus mehlförmigen Massen mit eingemengten massigen, meist schön krystallisirten Stücken. Das Erz hält durchschnittlich 40 Proc. Schwefel; je nach dem Gehalt an Thon ist die Farbe schön gelb bis dunkelbraun. Der anhängende Thon wird durch Waschen entfernt und der reine Kies ist wegen Abwesenheit von Arsen von den Schwefelsäurefabriken sehr geschätzt (Dingl. Journ. CCXXVIII, 283). Dieser Kies wäre hiernach arsenfrei, im Gegensatz zu den meisten anderen; nach Hjelt dagegen enthält er mehr Arsen als der Meggener Kies.

Auf der Insel Wollin findet sich ein Schwefelkieslager in einer über 47 m mächtigen, zur Kreideformation gehörigen Mergelschicht [Kerl-Stohmann (3. Aufl.) VI, 7].

In Ungarn kommt ein sehr guter Pyrit bei Schwellnitz vor, mit 46 bis 47 Proc. Schwefel und einigen Procenten Kupfer. Er ist sehr dicht, dabei aber doch porös und brennt sich sehr gut aus; nur ist er ein wenig explosiv. Dieser Kies wird in der Fabrik zu Aussig verwendet.

In Steiermark kommt nach Riedl (Zeitschr. f. d. chem. Großgew. II, S. 567) im Saunthal eine ganze Reihe von äußerst reinen, sich verhältnißmäßig leicht zersetzenden, compacten Lagern von Pyrit im Thonporphyr vor, mit einem Schwefelgehalt von 48 bis 52 Proc. Es wird in den chemischen Fabriken zu Hrastnigg und in Böhmen verwendet.

In der Schweiz kommt ein Pyrit im Canton Wallis vor, welcher bis jetzt technische Benutzung noch nicht gefunden zu haben scheint. Seine Zusammensetzung ist nach einer in des Verfassers Laboratorium gemachten Analyse:

Schwefel . . .	50,46	(davon 0,05 als Bleisulfat in dem unlöslichen Rückstande bei der Analyse)
Eisen	44,55	
Blei	0,37	
Kalk	1,13	
Magnesia . .	0,11	
Kohlensäure . .	1,01	
Kieselsäure, Eisenoxyd, Thonerde .	1,70	(unlöslich)
Wasser . . .	0,40	
	99,73	

Von den französischen Kiesen sind die wichtigsten die von Chessy (kupferhaltig) und St. Bel (kupferfrei) bei Lyon; ein kleineres Lager existirt bei Alais in Südfrankreich. Mène hat eine größere Anzahl von französischen (und anderen) Kiesen untersucht und darüber folgende Tabelle aufgestellt (Monit. Scientif. 1867, p. 410):

Mène's Pyrit-Analysen. I. Gelbe Pyrite (s. S. 77); sind sämmtlich arsen-(mispickel-)haltig.

	Von Chessy und St. Bel				Aiguebelle (Savoyen)			Ainbarbar (Algerien)		Allevard Isère	Gard		Carcassonne	Allier
Dichte	4,6106	4,6322	4,6191	4,6201	4,6406	4,7323	4,6892	4,5891	4,4930	4,7500	4,7468	4,7152	4,7428	4,8033
Kieselsäure	9,8	11,0	9,6	9,5	11,2	8,2	9,2	13,5	12,0	6,5	7,0	10,5	6,0	2,5
Thonerde	3,5	4,1	3,6	4,0	4,1	3,0	3,6	4,2	3,8	2,0	1,1	2,2	1,0	2,5
Verlust	0,2	0,4	0,3	0,0	0,2	0,5	0,4	0,5	0,6	0,5	0,0	0,6	0,2	0,0
Wasser	0,2	0,3	0,1	0,1	1,5	0,4	0,3	0,2	0,0	0,4	0,1	0,3	0,2	0,4
Schwefel	46,6	45,2	47,6	46,7	44,5	47,4	47,0	44,4	45,6	48,5	49,7	47,4	49,1	0,2
Eisen	39,7	39,0	38,8	39,7	38,5	40,5	39,5	37,2	38,0	42,1 u. Kalkstein 0,1	42,0	39,0	43,5	44,2
														52,7

	II. Weiße Pyrite von der Champagne				Dito von Kohlengruben: St. Etienne	Creuzot	Mons
Dichte	4,1872	4,1709	4,1695	4,1741	4,1797	4,1822	4,1756
Schwefel	47,3	45,0	46,8	42,7	49,2	49,0	45,0
Eisen	41,5	39,7	41,6	47,0	42,1	43,0	38,7
Wasser	2,0	2,5	1,8	1,9	6,3	5,5	1,8
Kieselerde	7,2	10,0	8,0	6,5	0,9	0,8	12,0
Thonerde	1,5	2,1	1,6	1,4	0,3	0,5	2,5
Verlust	0,5	0,7	0,2	0,5	1,2	1,2	0,9

	III. Nichtfranzösische Pyrite: vom Rammelsberg	Rocheux (Belgien)	Drontheim		Südaustralien
Dichte	4,6855	4,2773	4,6652		4,7081
Schwefel	48,4	48,1	49,7	50,0	48,7
Eisen	42,1	42,2	42,8	43,3	42,0
Gangart	6,0	8,5	4,0	4,7	4,2
Kupfer	1,9	0,2	—	—	2,8
Zink	1,2	0,7	—	—	1,2
Verlust	0,4	0,3	3,5	2,0 (enthält Chrom)	1,1

Nach Girard und Morin (Compt. rend., Juill. 26, 1875) enthält der Pyrit von der Rhone oder von Saint Bel durchschnittlich 46 bis 48 Proc. Schwefel, mit 10 bis 12 Proc. Gangart von Thon, Sand und Schwerspath. Im südlichen Theile des Districtes von Saint Bel erhebt sich der Schwefelgehalt auf 50 bis 53 Procent; die Gangart ist gering und frei von Baryt. Arsen ist in nicht bestimmbaren Mengen vorhanden. Im District von St. Julien (le Gard) findet sich der Pyrit nicht im Thonschiefer, wie zu Saint Bel, sondern im Lias oder Trias; der Schwefel variirt von 40 bis 45 Proc.; die Gangart ist kalkig und macht zwischen 3 und 6 Proc. aus. Arsen ist bis zu 0,1 Proc. vorhanden; auch zuweilen Flußspath in bestimmbaren Mengen. Der Pyrit von Ardèche hält von 45 bis 50 Proc. Schwefel; die Gangart ist thonig, frei von Kalk; Arsen kommt bis zu 0,3 Proc. vor. Fluorcalcium kommt in manchen Fällen in schädlicher Menge vor; der sich daraus entwickelnde Fluorwasserstoff zerstörte in einem Falle die gläsernen Apparate zur Vertheilung der Salpetersäure und die letztere gelangte dadurch auf den Kammerboden und griff denselben an.

Im Jahre 1874 wurden in Frankreich überhaupt 178 400 t im Werthe von 4 800 000 Mark verbraucht. Davon lieferten die Lager von Saint Bel, welche zwei Drittel der französischen Fabriken versorgen, 120 000 t, die von St. Julien im Dep. Gard 24 600 t, die von Le Soulier (Dep. Gard) 6000, die von Soyons (Dep. Ardèche) 900 t; aus Belgien, Norwegen und Spanien wurden 18 000 t eingeführt. Die französischen Vorräthe sollen noch auf 100 Jahre langen. Girard und Morin geben auch 23 Analysen von französischen und 5 Analysen von ausländischen, in Frankreich verwendeten Pyriten (wiedergeg. in Zeitschr. f. chem. Großgew. I, 72, 73).

Nach Scheurer-Kestner (in Würtz, Dictionnaire de Chimie tome II, p. 138) enthält der Pyrit von Chessy und St. Bel 45 bis 48 Proc. Schwefel mit sehr wenig Arsen und Selen; derjenige von Chessy auch 1 bis 2 Proc. Kupfer und Zink; das Kupfer wird aus den Rückständen zu Gute gemacht, wenigstens in der Fabrik von Chessy selbst, indem man das geröstete Mineral in großen Haufen liegen läßt und mit Wasser besprengt; die ablaufende Flüssigkeit enthält Kupfer- und Zinksulfat, und das Kupfer wird durch Cementation aus ihr gewonnen. Fast alle chemischen Fabriken in Frankreich (auch die im Elsaß und in der Schweiz) beziehen ihr Erz aus diesen beiden Gruben; nur diejenigen von Gard und von Marseille beziehen es von Alais, wo der Kies 38 bis 42 Proc. Schwefel enthält; einige wenige nordfranzösische Fabriken verwenden belgischen Kies.

In Belgien (Production von Schwefelkies S. 76) findet sich ein reichhaltiger Pyrit, welcher sich durch seine große Mürbheit und Zerreiblichkeit nicht zu seinem Vortheile auszeichnet. Seine Production ist ziemlich stationär geblieben. Analysen desselben sind folgende:

	a	b	c	d	e	f
Schwefel	42,80	35,50	46,20	45,01	50,00	45,60
Eisen	36,70	38,60	40,50	39,68	43,61	38,52
Eisenoxyd	7,23	4,24	2,20	—	—	—
Sauerstoff als Eisenoxyd	—	—	—	0,32	0,18	6,00
Blei	0,92	0,65	0,41	0,37	—	—
Zink	0,40	5,26	0,22	1,80	1,75	—
Arsen	0,20	0,31	0,41	Spur	Spur	Spur
Thallium	—	—	—	Spur	—	—
Thonerde	Spur	—	—	—	—	—
Kieselsäure	8,86	14,90	9,10	12,23	2,85	9,00
Kohlensäure	—	—	—	—	0,73	—
Calciumcarbonat	0,84	Spur	—	—	—	0,11
Kalk	—	—	—	0,25	0,92	—
Wasser	1,46	0,56	0,42	0,25	0,10	0,36
	99,41	100,02	99,46	99,91	100,14	99,59

(a, b und c nach Clapham in Richardson und Watt's Chemical Technology, vol. I, part III, p. 14; d Pyrit von Rodieux bei Spa, e von Santon's Grube an der Maas, beide nach Pattinson a. a. O.; f nach Mac Culloch, Chem. News XXVII, p. 125.)

Der belgische Pyrit wird in der Regel nur als Nebenproduct bei der Gewinnung von Blei- und Zinkerzen in den Provinzen Lüttich und Namur gewonnen; er erscheint derb, krystallinisch, oder in knolligen Stücken mit concentrisch strahliger Structur. Seine Qualität ist ungleichförmig; er wird meist nur im Lande und in Nordfrankreich angewendet; der Export nach England scheint aufgehört zu haben. Sein Arsengehalt beträgt nach H. A. Smith im Durchschnitt 0,943 As_2O_3.

Italien hat Pyrite an mehreren Orten. Der von Val d'Aosta enthält 48 bis 50 Proc. Schwefel, aber auch viel Arsen und ist sehr schmelzbar. Er wird in der Fabrik von Sclopis, Bechis u. Co. in Turin verarbeitet. Der von Pallanza hat nur 30 bis 35 Proc. Schwefel, daneben $^1/_2$ bis 1 Proc. Nickel.

Analysen von	Pattinson (aus Genua)	Clapham (Toscana)	Browell u. Marreco	H. A. Smith
Schwefel	47,00	48,4	44,60	—
Eisen	42,20	44,5	40,26	—
Blei	Spur	—	—	—
Zink	Spur	—	—	—
Kalk	0,21	—	—	—
Magnesia	0,60	—	—	—
Arsen	Spur	—	—	0,943 As_2O_3
Unlösliches (Kieselsäure) .	9,20	3,6	14,30	—
Sauerstoff als Fe_2O_3 . .	0,24	—	—	—
Wasser	0,17	—	—	—
	99,62	—	—	—

Der über Genua nach England importirte Pyrit bestand aus einem Conglomerat von größeren und kleineren Krystallen, und war daher sehr zerreiblicher Natur; sein unangenehmes Zerfallen im Ofen hielt die Fabrikanten davon ab, ihn ausgedehnter zu benutzen.

Großbritannien hat mehrere Vorkommen von Pyrit, keines jedoch von erheblicher Bedeutung. In Cornwall und Devonshire finden sich Pyrite von folgender Zusammensetzung:

	Pattinson	Clapham (8 Analysen)
Schwefel	27,00	24,013—34,880
Eisen	22,69	27,076—60,676
Kupfer	2,00	0,400— 4,600
Blei	Spur	0— 7,446
Zink	1,23	0— 9,086
Kalk	0,22	—
Gyps	—	0— 0,596
Kohlensaurer Kalk	—	0— 3,579
Magnesia	0,12	—
Arsen	0,32	0— 1,160
Unlösliches (Kieselsäure) . .	45,60	2,00 —38,676
Sauerstoff als Fe_2O_3 . .	0,13	—
Wasser	0,64	—
	99,95	—

Der Pyrit von Cleveland im Norden von Yorkshire wird nur in einer localen Fabrik gebraucht; im Jahre 1874 wurden 500 t davon producirt.

Zusammensetzung:

Eisenbisulfuret	52,12	(nach Pattinson)
(entsprechend Schwefel 27,8)		
Eisenoxydul	11,92	„
Thonerde	8,10	„
Kalk	0,27	„
Magnesia	1,00	„
Kohlensäure	2,40	„
Unlöslich in Säure . .	11,12	„
Wasser	12,86	„
	99,79	

In Irland finden sich ausgedehnte Lager von Pyrit, namentlich in der Grafschaft Wicklow, und bis ungefähr zum Jahre 1862 bildete dieses irische Erz einen sehr bedeutenden Theil des in England consumirten Pyrites. Noch 1860 wurden 40 000 t davon nach dem Tyne importirt, welches Quantum aber 1863 schon auf 4000 t gesunken war, und der Import hat dort längst gänzlich aufgehört. Dasselbe ist auch im District von Lancashire der Fall gewesen, und nur in Irland selbst consumiren noch einige Fabriken diesen Kies. Derselbe wird in Wicklow in Lagern von 6 bis 50 Fuß Dicke gefunden, welche conform dem Liegenden von kieseligem Thonschiefer aufliegen. Die Lager gehen bis in eine Teufe von 80 bis 100 Lachtern hinab. Die Hauptmasse des Erzes hat nur 30 bis 35 Procent Schwefel; nur eine beschränkte Quantität von reicherem Schwefelgehalte (Analysen a, b, c) ist im Thale von Ovoca gefunden worden. Das irische Erz ist zu hart und schieferähnlich, und brennt sich nicht gut; es verlangt große Hitze, und somit tiefe Kilns. Der irische Kies ist fast immer kupferhaltig, aber selten so weit, daß es die Extraction des Kupfers lohnte, wonach man die folgenden Analysen beurtheilen muß (a. f. S.). Die früher viel bedeutendere Production war 1874 auf 18 272 t gesunken.

	Pattinson	Clapham			
	a	b	c	d	e
Schwefel	44,20	40,410	42,128	37,975	34,676
Eisen	40,52	32,222	35,000	34,650	42,400
Kupfer	0,90	4,133	2,400	2,400	1,333
Blei	1,50	2,963	1,600	1,080	1,593
Zink	3,51	—	—	—	—
Arsen	0,33	—	0,602	0,400	0,183
Kalk	0,24	—	—	—	—
Unlösliches	8,80	17,676	18,676	22,500	20,000
Wasser	0,09	—	—	—	—
Sauerstoff als Fe_2O_3	0,25	—	—	—	—
	100,34	97,404	100,406	99,005	100,185

Es werden auch in England hier und da aus den Steinkohlen ausgelesene Kiese (coal brasses) benutzt, namentlich beim Aufzünden von Oefen, oder um deren Temperatur, wenn sie momentan zu sehr gesunken ist, wieder zu heben. Wenn ganz frei von anhängender Kohle, sind sie sehr rein (nach R. D. Thomson bei Richardson und Watt's a. a. O., S. 15, 53,35 Schwefel, 45,07 Eisen, 0,70 Mangan, 0,80 Kieselsäure), aber so kommen sie eben factisch nicht in Verwendung, und sind im Allgemeinen wegen der Kohlensäurebildung nicht zu empfehlen. Im Jahre 1874 wurden in England davon circa 10000 t gewonnen, aber wohl großentheils auf Eisenvitriol und Engelroth verarbeitet.

Schwedischer Pyrit von Fahlun, variirt von 43 bis 48 Proc. Schwefel. Ist nur in sehr beschränkten Quantitäten nach England importirt worden. Das Erz wird beim Gewinnen von Kupfererzen nebenbei erhalten, und soll in enormen Quantitäten existiren; jedoch in Folge der Transportschwierigkeiten lohnt sein Export nicht. Es soll sich übrigens gut brennen.

(Siehe Tabelle a. folg. S.)

In Norwegen finden sich sehr reiche Lager sowohl von kupferfreiem (armem) als von kupferhaltigem Pyrit. Von den vielen dort existirenden Gruben haben alle diejenigen eingehen müssen, welche ein Erz von 35, 38 und 40 Proc. Schwefel producirten. Dagegen haben sich einige der reicheren, selbst kupferarmen Erze dauernd in Consumtion erhalten, weil sie sehr gutartig beim Brennen sind, sich leicht entzünden und die Hitze gut halten, nicht leicht schlacken 2c. Sie sind meist sehr hart und schwer zu zerkleinern.

(Siehe Tabelle a. folg. S.)

Die bedeutendsten Gruben sind die von Ytteroen, welche über Drontheim exportiren; sie liefern 6000 bis 8000 t jährlich. Andere Gruben sind 30 englische Meilen von Drontheim im Hardanger Fjord, bei Bergen 2c. Als Schwefelerz

Analysen von schwedischem Pyrit.

	Pattinson		Browell und Marreco
Schwefel	43,70		38,05
Eisen	39,01		42,80
Kupfer	0,60		1,50
Blei	0,12		—
Zink	2,57		—
Kalk	0,85		—
Magnesia	0,69		—
Arsen	Spur		—
Unlöslich	11,66		12,16
Sauerstoff als Fe_2O_3 . .	0,22		—
Wasser	0,20	Sauerstoff und Verlust .	5,49
	99,62		100,00

Analysen von norwegischem Pyrit.

	Pattinson		Mac Culloch	
	von Ytteroen	von Drontheim	I	II
Schwefel	44,50	50,60	46,15	38,17
Eisen	39,22	44,62	44,20	32,80
Kupfer	1,80	Spur	1,20	1,10
Zink	1,18	1,34	2,10	2,32
Blei	—	Spur	—	—
Kalk	2,10	Spur	—	—
Kohlensaurer Kalk	—	—	2,55	11,90
Magnesia	0,01	Spur	—	—
Kohlensaure Magnesia .	—	—	—	1,08
Kohlensäure	1,65	—	—	—
Arsen	—	—	—	Spur
Unlösliches (kieselig) . .	9,08	3,15	3,20	12,20
Sauerstoff als Fe_2O_3 . .	0,45	—	—	—
Wasser	0,17	0,20	0,40	0,25
	100,16	99,91	99,80	99,82

ist der norwegische Kies meist beliebter (ausgenommen die schwierigere Zerkleinerung), denn als Kupfererz; die Kupferhütten verhütten die Abbrände davon nicht sehr gern. Nach H. A. Smith (in Bode's Uebersetzung, S. 12) enthielte norwegischer Kies in den härteren Sorten durchschnittlich 1,649, in den mürberen 1,708 Proc. arsenige Säure. Diese Angabe widerspricht nicht nur allen oben angeführten Analysen, sondern auch denen von Hjelt (vgl. oben), welche in norwegischen harten Kiesen nur Spuren von Arsen auffand, und ist, wie alle Angaben von H. A. Smith, mit großer Vorsicht aufzunehmen.

Spanien und Portugal besitzen die größten bekannten Lagerstätten von Pyrit, welcher kupferhaltig ist, und sich zugleich durch sein sehr gutartiges Verhalten beim Brennen auszeichnet, so daß man die Oefen dabei viel weniger tief als früher hat bauen können, und bedeutend weniger Arbeit damit hat. Das Lager, welches erst seit dem Jahre 1855 wieder ausgebeutet wird, ist schon den Römern und vor ihnen den Phöniciern und Karthagern bekannt gewesen, wovon sich vielfache Spuren vorgefunden haben. Es wurde aber bis zu jener Zeit nur an den Stellen ausgebeutet, wo es am kupferreichsten war. Sämmtliche Lagerstätten (Schönichen, Dingl. Journ. CLXX, S. 448, Wagner Jahresb. f. 1863, S. 195) liegen in einer Zone von 5 Leguas Breite, die sich parallel der Sierra Morena von der Westgrenze der Provinz Sevilla über das südlich von jenem gelegene Hügelland hin durch Portugal bis an das Atlantische Meer erstreckt, und eine Längenausdehnung von ungefähr 30 Leguas besitzt. Es herrschen dort im Allgemeinen Thonschiefer und krystallinische Schiefer, aber parallel mit dem granitischen Gebirgszuge der Sierra Morena haben Felsitporphyre und Quarzite die Schieferschichten auseinandergedrängt, und nur in der Nähe solcher Durchbrüche finden sich die Kieslagerstätten. Die Form der Lagerstätten ist sehr ähnlich der des Rammelsberger Erzstockes bei Goslar; es sind große linsenförmige Einlagerungen im metamorphischen Thonschiefer, die bei einer Mächtigkeit von 20 bis 36 Lachter eine Längenausdehnung von 170 bis 260 Lachter erreichen. Die ganze Lagerstätte ist angefüllt mit reinem Kies, ohne irgend welche für das Auge wahrnehmbare Gangmasse; an einigen Orten wird derselbe schon 1 bis 2 Lachter unter der Erde unzersetzt und in sandigem Zustande angetroffen, so daß er durch Tagebau gewonnen werden kann. An anderen Orten reicht die Verwitterungszone 10 bis selbst 50 Lachter in das Erdinnere. Der Kupfergehalt variirt von $2^1/_2$ bis 40 Proc., jedoch sind Kiese von über 10 Proc. Kupfer nur in kleinen verticalen Zonen innerhalb der großen Massen vorhanden; nur diese „schwarzen“ Kiese wurden von den Phöniciern und Römern bergmännisch gewonnen. Die Menge des dort vorhandenen Pyrits ist fast unerschöpflich zu nennen, und kann sicher den Bedarf der Menschheit an Kupfer sowohl wie an Schwefel für Jahrtausende decken.

Eigene Chausseen und später zum Theil Eisenbahnen sind angelegt worden, und die Communication mit den Hafenplätzen Huelva, San Lucar de Guadiana und Pomaron zu erleichtern; doch wird noch viel Erz auf dem Rücken von Mauleseln eine Strecke weit transportirt.

Von den vielen Gesellschaften, die sich zur Ausbeutung des dortigen Vorkommens gebildet hatten, sind die meisten durch Fusion ꝛc. eingegangen und nur

vier oder fünf zurückgeblieben, sämmtlich in englischen Händen. Von diesen ist die kleinste die Buitron Pyrites Company, welche die Gruben von Buitron und Poderosa ausbeutet. Die Tharsis Sulphur and Copper Company besitzt viel umfangreichere Gruben, eine eigene Eisenbahn, ein Verschiffungswerft in Huelva, und eine ganze Anzahl Fabriken in England und Schottland zur nassen Verhüttung der ihr wieder zurückgelieferten Kupferabbrände. Das Tharsis-Erz ist sehr gut, aber etwas weich und läßt viel Staub beim Zerkleinern. Die Grube von San Domingos liegt auf portugiesischem Gebiete; ihr Erz ist nach dem Hauptbesitzer als Mason's Erz bekannt, und als das beste unter allen geschätzt, so daß es immer einen Vorzugspreis behauptet. Die letzte, aber größte von allen Gesellschaften ist die Rio-Tinto-Gesellschaft, welche so große Mengen von Pyriten auf den englischen Markt geworfen hat, daß der Preis desselben von 1875 auf 1876 um mehr als ein Drittel wich. Auch ihr Erz ist von ausgezeichneter Qualität. Die Gruben von Carpio und Lagunazo in der Provinz Huelva werden noch nicht für den Export ausgebeutet.

Die spanischen (und portugiesischen) Kiese halten nie unter 46 und bis 50 Proc. Schwefel; daneben noch 3 bis $4^1/_2$ Proc. Kupfer, welches aber von der großen Mehrzahl der englischen Schwefelsäurefabrikanten nicht mit angekauft, sondern in Gestalt der Abbrände von den Pyritöfen dem Verkäufer in natura zurückgegeben wird. Der Werth des Kupfers (wenn es angekauft wird) wird noch immer nach dem sogenannten Cornish assay festgestellt, d. h. einer, nur wenigen in Redruth und anderen Städten in Cornwall ansässigen Probiren genau bekannten dokimastischen Probe, deren große Ungenauigkeit allen betheiligten vollkommen bekannt ist; sie zeigt z. B. 2 Proc., wenn 4 Proc. nach wirklich chemischer, nasser Analyse vorhanden ist, und aus diesem Unterschiede muß der Käufer die Verhüttungskosten und seinen Profit machen, da der für das Kupfer im Erz nach Cornish assay zu zahlende Preis manchmal höher als der Werth einer gleichen Menge gediegenen Kupfers ist. Dieses merkwürdig irrationelle System hat noch nicht erschüttert werden können.

Ein ähnliches Verhältniß, wie in England, ist seit einigen Jahren in Deutschland eingetreten, wo ebenfalls eine Anzahl von Schwefelsäurefabrikanten spanische Kiese (namentlich Rio Tinto) verarbeiten, ihre kupferhaltigen Rückstände aber sämmtlich an die Duisburger Kupferhütte abgeben. Auch die Fabriken zu Oker verarbeiten viel solche Kiese, welche an Ort und Stelle auf Kupfer verhüttet werden.

Die Erze der drei Hauptgesellschaften stehen sich in ihrer Zusammensetzung sehr nahe. Analysen derselben sind folgende:

	Pattinson				Claudet (San Domingos)	Mac Culloch (San Domingos)
Schwefel	48,00	49,60	44,60	49,30	49,00	49,80
Eisen	40,74	42,88	38,70	41,41	43,55	42,88
Kupfer	3,42	2,26	3,80	5,81	3,20	2,26
Blei	0,82	0,52	0,58	0,66	0,93	—
Zink	Spur	0,10	0,30	Spur	0,35	0,10
Kalk	0,21	0,18	0,14	0,14	0,10	0,18
Magnesia	0,08	Spur	Spur	Spur	—	—
Thallium	Spur	Spur	Spur	Spur	—	—
Arsen	0,21	0,28	0,26	0,31	0,47	0,28
Unlösliches (Kieselsäure)	5,67	2,94	11,10	2,00	0,63	2,94
Sauerstoff (als Fe_2O_3)	0,09	0,15	0,23	0,25	1,07 auch mit and. Metallen)	—
Wasser	0,91	0,95	0,17	0,05	0,70	0,95
	100,15	99,86	99,88	99,93	100,00	99,39

Manche Sorten des spanischen Kieses sind unter den Fabrikanten als „explosiv“ oder „detonirend“ berüchtigt, weil sie in den Oefen kurze Zeit nach dem Anzünden unter lauten Detonationen decrepitiren und dabei so viel feines Pulver geben, daß die Kilns in Kurzem sich verstopfen und verschlacken. Der Grund dieser detonirenden Eigenschaften ist noch nicht ganz aufgeklärt, dürfte aber wohl auf einem Wassergehalte des Erzes (vielleicht von Zeolithen herrührend) beruhen.

Der Arsengehalt beträgt nach H. A. Smith bei dem Kiese von Tharsis im Durchschnitt 1,651, bei dem von San Domingos 1,745 Proc. As_2O_3.

Nach Hjelt beträgt der durchschnittliche Arsengehalt der spanischen Kiese 0,91 Proc.

Werthverhältniß der geringhaltigen gegenüber den reichhaltigen Pyriten.

Es ist nicht zu verwundern, daß die reichen und zugleich gutartigen spanischen Kiese und die ihnen analogen Sorten überall, wo sie überhaupt sich Eingang verschaffen konnten, die armen Kiese aus dem Felde geschlagen haben. Ein Kies von 35 Proc., wie der von Wicklow, hat selbst für gleiches Schwefelgewicht einen viel geringeren Werth als ein 45procentiger; erstens muß der Brechlohn und der Lohn für die Abwartung der Oefen in beiden Fällen sich auf das Bruttogewicht beziehen, also auf den Schwefelgehalt viel mehr bei armem Kiese als bei reichem

betragen, und zweitens ist unter sonst gleichen Umständen der unverbrannte Schwefel in den Abbränden gleich. Wenn dieser z. B. 5 Proc. ausmacht, so beträgt dies bei 35procentigem Pyrit $\frac{35}{5} = \frac{1}{7}$, bei 45procentigem nur $\frac{45}{5} = \frac{1}{9}$ des Ganzen; es ist also das ins Auge zu fassende Verhältniß nicht 35 : 45 = 7 : 9, sondern 30 : 40 = 3 : 4. Ferner gilt dasselbe, wie vom Arbeitslohn, auch für die Anlage und Reparaturkosten, und endlich, da gerade die armen Kiese gewöhnlich nur wenig Kupfer halten, auch für die Kosten zur Entfernung der Abbrände. Wo also nicht etwa das Abrösten nur eine vorbereitende Operation für metallurgische Behandlung und der Schwefel somit ganz Nebensache ist, da wird man den schwefelarmen Kiesen möglichst aus dem Wege gehen.

Analyse der Pyrite.

Bei der Analyse von Pyriten für technische Zwecke kommt in erster Linie nur ihr Gehalt an Schwefel in Betracht, und es ist daher in bei weitem den meisten Fällen nur üblich, den Schwefelgehalt, allenfalls auch noch den Feuchtigkeitsgehalt zu bestimmen. Bei solchen Pyriten, welche später auch auf Kupfer zu verarbeiten sind, kommt selbstredend auch dieses in Anschlag; jedoch wo, wie dies in der Mehrzahl der Fabriken der Fall ist, das Kupfer gar nicht von den Schwefelsäurefabrikanten mit angekauft, vielmehr die Abbrände dem Lieferanten zurückgegeben werden, da wird ebenfalls die Bestimmung des Kupfers in den chemischen Fabriken in der Regel als unnütz unterlassen. Die Beschränkung auf Bestimmung des Schwefelgehaltes kann jedoch nur da statthaben, wo es sich um Pyrite von bekannten Fundstätten handelt, deren allgemeine Zusammensetzung und Eigenschaften vollkommen erforscht sind, und bei denen es also nur auf den Gehalt an dem Hauptbestandtheil, dem Schwefel, ankommen kann. Absolut nöthig ist eine Schwefelbestimmung, wenn der Pyrit jedesmal nach dem Schwefelgehalt bezahlt wird, wie es sicher am rationellsten scheint, obwohl gerade in Deutschland, dem Lande der meisten Chemiker, dieser Modus nicht beliebt ist. In England wird nicht nur jede Schiffsladung, sondern jede aus dieser an verschiedene Fabrikanten abgegebene Partie für sich untersucht, indem nach rationellen, allbekannten Methoden in Gegenwart von Agenten des Verkäufers in der Fabrik während oder nach der Ablieferung ein großes Durchschnittsmuster gezogen, gehörig verkleinert und reducirt und in beiderseitig versiegelten Flaschen einem gewöhnlich schon im Ablieferungs-Contracte genannten Handelsanalytiker zugesendet wird, auf dessen Certificat hin der Schwefelgehalt bis zum Viertel Procent hinab bezahlt wird. Wenn z. B. ein Abschluß für Pyrit zu 6^d „per Unit“ gemacht wird, so bedeutet dies, daß für jedes bei der Analyse gefundene Procent Schwefel die Einheitssumme von 6^d per Tonne gezahlt wird; also z. B. bei $48\frac{1}{4}$ Proc. Schwefel: $48\frac{1}{4} \times 6^d = 24$ sh. $1\frac{1}{2}$ d. per Tonne. Man rechnet übrigens dabei allgemein die Tonne zu 21 Centner, statt 20 Centnern, oder, in anderen Worten, man giebt dem Käufer eine Gewichtsreduction von 5 Proc. zu Gute.

Als analytische Methode für Bestimmung des Schwefels wird gegenwärtig

wohl meistens die Aufschließung des Pyrites auf nassem Wege durch rauchende Salpetersäure oder Königswasser angewendet; im Einzelnen gehen aber die Verfahren etwas auseinander. Die Aufschließung wurde häufig bewirkt nach der Vorschrift von Fresenius durch rothe rauchende Salpetersäure; diese ist freilich nicht immer leicht ganz schwefelsäurefrei zu erhalten, und unangenehm zu manipuliren. Man hat daher öfters statt derselben chlorsaures Kali mit Salzsäure, oder, noch besser, mit Salpetersäure von 1,36 specif. Gewicht angewendet. Am besten, sichersten und billigsten habe ich immer Königswasser (bereitet aus 1 Theil rauchender Salzsäure und 3 bis 4 Theilen Salpetersäure von 1,36 bis 1,4 specif. Gewicht) gefunden. Das höchst fein gepulverte und gebeutelte Mineral (das Pulvern sollte zunächst im Stahlmörser oder durch Zerschlagen mit dem Hammer in Papier, dann in einer Achatschale, nicht in einem Porcellan- oder Steingutmörser, wie vielfach in England, ausgeführt werden) wird dann mit circa 50 Theilen dieses Königswassers übergossen, und, wenn nicht sofort eine Reaction eintritt, auf dem Wasserbade sacht erwärmt, bis eine lebhafte Reaction beginnt, worauf man sofort das Becherglas vom Wasserbade entfernen muß; erst wenn die Reaction wieder sehr schwach geworden ist, stellt man das Becherglas wieder auf das Wasserbad, und findet meist nach höchstens 10 Minuten, daß die Aufschließung eine vollständige ist. Selbstredend muß die Operation in einem geräumigen Becherglase, besser noch in einem Erlenmayer'schen Kolben vorgenommen werden, welche mit einem Trichter oder Uhrglase bedeckt sind, um keinen Verlust durch Ueberspritzen zu haben, und man muß unter einem Dunstabzuge arbeiten, wegen der massenhaft sich entwickelnden sauren Gase. Sollte die Aufschließung auch nach längerem Erwärmen nicht vollständig sein, so müßte man etwas mehr Königswasser zusetzen, und wieder erwärmen; meist wird es jedoch von zu grobem Pulvern herrühren, und kann man dann die Analyse nicht leicht zu Ende führen. Bei dieser Art der Aufschließung, welche sehr schnell und sicher vor sich geht, tritt die unangenehme Erscheinung der Abscheidung von Schwefel höchst selten ein.

Im Aufschließungsrückstande wird man, neben Kieselsäure und Silicaten, nur allenfalls etwas Blei oder Barium, beide als Sulfate, haben. Obwohl ihr Schwefel auf diese Weise nicht mitbestimmt wird, so thut das nichts zur Sache, da er ohnehin für den Fabrikanten keinen Werth hat. Bleisulfat ist in concentrirten Säuren ziemlich löslich, wird aber durch die spätere Behandlung großentheils abgeschieden.

Man muß nämlich jedenfalls sämmtliche vorhandene Salpetersäure zerstören oder entfernen, weil bekanntlich die Bestimmung der Schwefelsäure durch Bariumchlorid bei Gegenwart von Salpetersäure oder deren Salzen erheblich zu hohe Resultate liefert. Man dampft also das Ganze mit einem Ueberschuß von Salzsäure im Wasserbad [1]) zur Trockniß ein, wobei zugleich sämmtliche etwa löslich gewordene Kieselsäure in unlösliche Form übergeführt werden wird, übergießt die Masse mit ein wenig mehr starker Salzsäure, und wenn beim schwachen Er-

---

[1]) Bei einiger Vorsicht kann man auch ein Sandbad anwenden, was sehr fördert, wenn man nur das Gefäß augenblicklich wegnimmt, sobald die Masse eingetrocknet ist; es kann sich dann noch keine Schwefelsäure verflüchtigt haben.

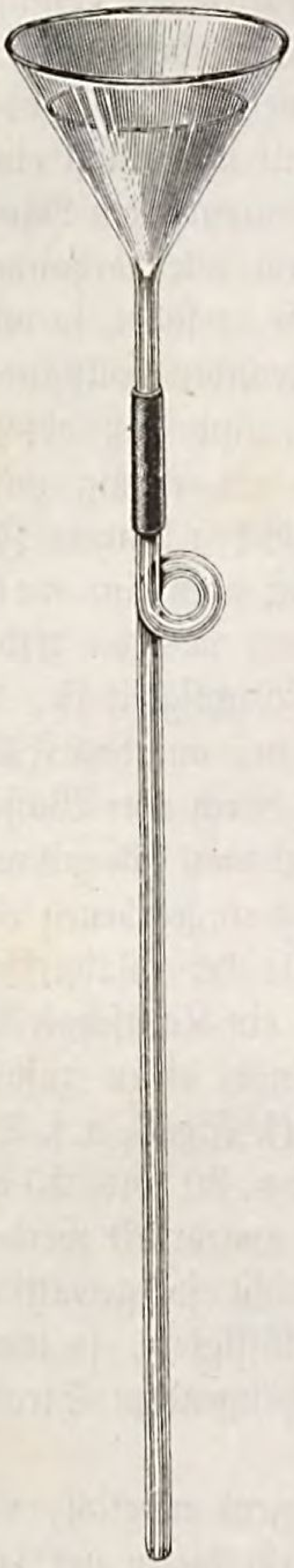
wärmen damit keine gelben Dämpfe und kein Geruch nach salpetrigen Producten entstehen, so verdünnt man mit heißem Wasser und filtrirt die klare Lösung vom Rückstande ab. Man muß sich dabei hüten, zu viel Salzsäure anzuwenden, weil das Bariumsulfat in concentrirten Säuren in der Hitze nicht ganz unlöslich ist; auf der anderen Seite muß genug Säure da sein, um sämmtliche Eisensalze aufzulösen, worüber man durch die Farbe und das sonstige Verhalten des Lösungsrückstandes in keinem Zweifel gelassen werden wird. Die klare Lösung wird zu vollem Sieden erhitzt, und in sie während des Siedens eine ebenfalls heiße Lösung von Bariumchlorid gegossen, und zwar am besten, damit man nicht einen zu großen Ueberschuß anwende, eine abgemessene Menge einer concentrirten Lösung von bekanntem Gehalte, welche jedenfalls mehr als genügt, um alle vorhandene Schwefelsäure zu fällen. Wenn man auf die angegebene Weise verfährt, so wird man finden, daß das Bariumsulfat sich immer in wenigen Secunden vollständig, mit Hinterlassung einer völlig klaren Flüssigkeit, absetzt, und daß absolut nichts davon durch das Filter geht, wenn man nur ein mäßig gutes Filterpapier anwendet. Es ist durchaus nicht nöthig, das Absitzen längere Zeit dauern zu lassen; wenn so operirt wird, wie angegeben, tritt auch eine nachträgliche Trübung des Filtrats nie ein. Man kann aber, was die Arbeit außerordentlich beschleunigt und namentlich in Fabriken von Wichtigkeit ist, die fast siedend heiße Flüssigkeit, wenige Minuten nach dem Fällen, auf das Filter bringen. Die Bunsen'sche Filtrirvorrichtung mit Absaugen durch eine Wasserluftpumpe ist dafür ein wenig zu stark wirkend; dagegen bedient man sich mit vorzüglichem Erfolge eines schon vor vielen Jahren von Piccard angegebenen einfachen Hülfsmittels, welches auch für unzählige andere Fälle bei analytischen Operationen ausgezeichnete Dienste leistet, nämlich eines durch ein Kautschukröhrchen an den Trichter angesetzten Verlängerungsrohres mit einer, einen zusammenhängenden Strahl befördernden, schlingenartigen Biegung (s. Fig. 8, a. f. S.). Der gerade Theil desselben unterhalb der Schlinge darf etwa 20 bis 25 cm lang sein; das Filter muß dicht an die Wand des Trichters angedrückt werden, damit keine Luft eingesaugt werde. Bei Anwendung dieser nicht so gewaltsam wie die Wasserluftpumpe saugenden Vorrichtung läuft die Flüssigkeit, so lange nicht zu viel Niederschlag auf dem Filter ist, in zusammenhängendem Strahle durch.

Man gießt zunächst nur die klare Flüssigkeit, so weit irgend möglich, von dem dicht zusammengesetzten, körnigen Niederschlage ab, übergießt diesen mit siedendem Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt sind, kocht einen Augenblick auf, und wird nach 2 Minuten wieder decantiren können. Dies wiederholt man, jedoch ohne weiteren Zusatz von Salzsäure, noch zwei oder dreimal, spült dann den Niederschlag auf das Filter und wird schon nach ganz kurzem Auswaschen das Filtrat völlig neutral und frei von aufgelösten Stoffen finden. Man trocknet dann das Filter, verbrennt dasselbe nach Absonderung des Niederschlages, am besten gleich im seitlich geneigten Platintiegel selbst, giebt den Niederschlag hinzu, glüht nicht zu heftig und berechnet für je 100 Theile des gefundenen Bariumsulfates 13,734 Schwefel. Das geglühte Bariumsulfat soll nicht zusammengebacken sein, soll beim Anfeuchten nicht alkalisch reagiren, und beim Er-

wärmen mit etwas verdünnter Salzsäure und Filtriren kein Barytsalz in Lösung gehen lassen.

Zuweilen kommt es vor, selbst wenn die Lösung vor der Fällung ziemlich stark sauer war, daß der Niederschlag durch mitgerissenes Eisenoxyd oder basisches Ferrisulfat gelblich gefärbt ist, welches sich auch durch Kochen mit verdünnter Salzsäure nicht aus ihm entfernen läßt. Höchst selten wird die schließlich davon im Bariumsulfat zurückbleibende Menge, davon mehr als einen kleinen Bruchtheil eines Procentes ausmachen, kann also für technische Zwecke vernachlässigt werden. Wenn man aber absolut genau arbeiten will, so muß man dann das Bariumsulfat nach dem Glühen mit mäßig starker Salzsäure digeriren, waschen, trocknen und wieder glühen; oder schlimmstenfalls mit Natriumcarbonat schmelzen, die Schmelze mit heißem Wasser ausziehen, ansäuren und nochmals fällen.

Fig. 8.



Bei einer auf beschriebene Weise ausgeführten Barytfällung (die auch nicht mehr Mühe verursacht, als eine auf ungenaueren Wegen gemachte) kann man sich auf völlig genaue Resultate verlassen, wofür, was die Hauptpunkte betrifft, die Autorität von Fresenius einsteht. Wie der Proceß sonst gewöhnlich ausgeführt wird (auch nach Fresenius' Vorschrift), ist es freilich ziemlich langwierig, und daraus lassen sich wohl die meisten Versuche erklären, die Gewichtsbestimmung in diesem Falle durch volumetrische Methoden zu ersetzen. Aber wenn man wie oben beschrieben verfährt, also mit ganz siedenden Lösungen arbeitet, mit heißem Chlorbarium fällt, sofort decantirt, immer wieder aufkocht, decantirt u. s. f., so dauert die ganze Arbeit selbst bei größeren Mengen (2 bis 3 g) Niederschlag nur wenig länger, bei kleinen Mengen (z. B. bei Bestimmung der Schwefelsäure in Soda) oft kürzere Zeit als die Maßanalysen, und gewährt dabei den Vorzug der viel größeren Genauigkeit.

Es ist jedoch die Behauptung aufgestellt worden, freilich nicht von wissenschaftlicher Seite, sondern von einer Firma von Handelsanalytikern, Teschemacher und Smith in London, daß man unter keinen Umständen die Schwefelsäure auf gewichtsanalytischem Wege mit Genauigkeit durch Chlorbarium bestimmen könne [Chemical News XXIV (1871), p. 61, 66], und sie ziehen daher die übrigens schon längst vor ihnen von Wildenstein (Zeitschr. f. analyt. Chem. I, 432) vorgeschlagene volumetrische Methode vor. Sie bedienen sich dabei einer Normallösung von Chlorbarium, welche sie so lange zu der siedend heißen Lösung des Pyrits zusetzen, bis eine filtrirte Probe keinen weiteren Niederschlag mehr mit Chlorbarium giebt. Um sie heiß anwenden zu können, setzen sie die Chlorbariumlösung nicht aus einer Bürette zu, sondern wägen sie aus einem Tropfgefäße aus. Die

übrigen Vorsichtsmaßregeln, auf denen sie bestehen, vollständige Oxydation des Schwefels, Austreibung der Salpetersäure, Vermeiden von großem Salzsäureüberschuß ꝛc., sind allbekannt. Teschemacher und Smith nehmen aber freilich eine viel größere Löslichkeit des Bariumsulfates in sehr verdünnter Salzsäure an, als irgend welcher andere Beobachter. Glendinning und Edger (Chemical News XXIV, p. 140) erklären die von Teschemacher und Smith angeführte Thatsache, daß in dem klaren Filtrate vom Bariumsulfat nach einiger Zeit öfter noch ein Niederschlag entsteht, daraus, daß mit demselben sehr leicht Ferrisulfat niedergerissen werde, welches erst beim Auswaschen wieder in Lösung geht, und dann mit dem überschüssigen Bariumchlorid natürlich wieder einen Niederschlag giebt; das müsse aber die Genauigkeit der Teschemacher und Smith'schen Methode genau in demselben Grade wie die der gewöhnlichen beeinträchtigen. Man kann dies auch nicht bestreiten; und es empfiehlt sich jedenfalls der Sicherheit wegen die Filtrate vom Bariumsulfat wenigstens 24 Stunden aufzubewahren, um zu sehen, ob sie klar bleiben; der Verfasser dieses Handbuches hat dies übrigens Dutzende von Malen gethan, und, bei sonst richtiger Ausführung, nie eine nachträgliche Trübung bekommen.

Jedenfalls ist das Teschemacher und Smith'sche Verfahren mit seinen vielen Cautelen auch kein kurzes. Etwas bequemer, aber auch nicht sehr genau und für Verkaufsanalysen keinesfalls ausreichend, ist Wildenstein's zuerst vorgeschlagene Modification (Fresenius quantit. Analyse 6. Aufl. I, 396). Bis zur äußersten Einfachheit gediehen sieht man das Verfahren in einigen englischen Sodafabriken, freilich nur für Bestimmung der Schwefelsäure in roher Soda und dergleichen angewendet. Man kocht dort die Flüssigkeit in einer Porcellanschale, setzt Chlorbariumlösung aus einer Bürette zu und filtrirt von Zeit zu Zeit einige Tropfen (mit einem Glasrohr entnommen) durch ein ganz kleines Filterchen auf eine Glasplatte mit schwarzer Unterlage, auf welche eine Anzahl Tropfen von verdünnter Schwefelsäure und andererseits von Chlorbarium aufgesetzt sind. Wenn das Filtrat noch mit einem Chlorbariumtropfen eine auf dem schwarzen Grunde leichter sichtbare Trübung giebt, so wirft man das Filterchen in die Porcellanschale zurück und setzt mehr Chlorbariumlösung aus der Bürette zu, probirt wieder u. s. f. Man hört auf, wenn ein filtrirter Tropfen sowohl mit Schwefelsäure als mit Chlorbarium eine ganz leichte Trübung giebt. Dieses Verfahren giebt in der That annähernd richtige Resultate; bei sehr kleinen Quantitäten von Niederschlag ist aber die Filtration, das Auswaschen und Glühen fast eben so schnell als das Titriren zu machen; das Trocknen auf dem Sandbade braucht man nicht zu rechnen, da es keine Arbeit erfordert.

Denselben Vorwurf, nämlich daß sie schließlich nicht so viel Zeit ersparen, und doch immerhin nicht so genau, wie Gewichtsanalysen sind, kann man den verschiedenen anderen maßanalytischen Methoden von Carl Mohr, Ad. Clemm, Wildenstein (2. Methode), Schwarz, Pappenheim und Anderen machen, welche in den Lehrbüchern von Fresenius und Mohr beschrieben sind; sie haben der directen Titrirung mit Chlorbariumlösung gegenüber gar keinen nennenswerthen Vortheil. Diese letztere wird übrigens neuerdings in der

That von manchen Chemikern regelmäßig an Stelle der gravimetrischen Methode angewendet.

Die Bestimmung des Schwefels in Pyriten ist auch auf anderem Wege in Angriff genommen worden, wesentlich zur Ersparniß an Zeit, neben vermeintlich hinreichender Genauigkeit.

Am bekanntesten ist wohl die Methode von Pelouze (Compt. rend. LIII, p. 685, Ann. de chim. et de phys. [3] t. 63, p. 415, Wagner's Jahresber. f. 1861, S. 148), nach welcher man den fein gepulverten Pyrit mit chlorsaurem Kali, Kochsalz und einer genau gewogenen Menge Natriumcarbonats mengen und glühen soll, wobei man sich eines eisernen Löffels bedienen kann. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, filtrirt, ausgewaschen, und die nicht in Sulfat verwandelte Soda auf alkalimetrischem Wege bestimmt. Dieses Verfahren wird in französischen Werken noch bis in die neueste Zeit hinein empfohlen, trotzdem viele Chemiker seine Ungenauigkeit constatirt und zum Theil seine Fehlerquellen nachgewiesen haben, wie Barreswil, Bottomley, Bocheroff, Lunge und besonders Kolb (Notes sur l'essai des pyrites de fer, 1869, bei Hasenclever a. a. O. S. 164). Kolb fand die Fehlerquelle einerseits in der Bildung von Natriumsilicat, andererseits in der Zersetzung des Kaliumchlorats bei Gegenwart von Eisenoxyd in Chlor, Sauerstoff und Aetzkali. Kolb selbst schlägt vor, das fein gepulverte Erz mit 5 g Soda und 50 g Kupferoxyd bei dunkler Rothgluth zusammenzuschmelzen, die geschmolzene Masse mit heißem Wasser zu behandeln, zu filtriren und im Filtrat die überschüssige Soda volumetrisch zu bestimmen. Sein Verfahren bedarf jedenfalls auch noch anderweitiger Prüfung und Bestätigung.

In den Freiberger Fabriken mengt man, nach Schwarzenberg (a. a. O. S. 424), 1 g feingeriebenen Kies mit 2 g wasserfreiem Natriumcarbonat und ebensoviel Salpeter, schmilzt das Gemenge in einem kleinen eisernen Schälchen in einem rothglühenden Muffelofen zusammen, löst es in heißem Wasser auf und filtrirt in ein Becherglas, in dem sich Salzsäure zur Sättigung der überschüssigen Soda befindet. Dann läßt man kurze Zeit sieden und bestimmt die Schwefelsäure darin durch titrirte Chlorbariumlösung. Es handelt sich also hier nur um eine trockene Aufschließung nach längst bekannter Methode gegenüber der nassen mit Königswasser, was sicher nicht viel Zeit erspart, wenn es das überhaupt thut; übrigens geben bei sorgfältiger Ausführung beide Arten der Aufschließung identische Resultate [vgl. Holland, Chemical News XXVII (1873), p. 15].

Hayes hat in sehr undeutlicher Weise [Wagner's Jahresb. f. 1875 (XXI), S. 292] eine Aufschließungsmethode für Pyrit mit alkoholischem Natron und Kalk beschrieben, deren Vortheile in keiner Weise in die Augen springen.

Auch Fresenius empfiehlt neuerdings (Zeitschr. f. anal. Chem. XVI, 335) die Aufschließung des Pyrits durch Schmelzen mit 20 Theilen einer Mischung von 2 Theilen trockenem, völlig schwefelsäurefreiem Natriumcarbonat und 1 Theil eben solchem Kaliumnitrat, Einleiten von Kohlensäure in die Lösung zur Fällung des Bleies, Kochen des Rückstandes mit Sodalösung und dann mit Wasser, Ansäuern mit Salzsäure und wiederholtem Abdampfen damit zur Austreibung der Salpetersäure, worauf wie gewöhnlich weiter verfahren und mit Chlorbarium gefällt wird.

Das Verfahren ist viel umständlicher und langwieriger als das oben beschriebene der Aufschließung mit Königswasser und läßt sich nicht gut auf größere Quantitäten als $^1/_2$ g Pyrit anwenden; ein Vortheil desselben ist also nicht ersichtlich, jedenfalls für alle technischen Zwecke.

Fahlberg und Iles (Ber. d. deutsch. chem. Ges. XI, 1187) empfehlen das Schwefelmetall mit Aetzkali (mindestens 25 g auf 0,1 g Schwefel) in einem Silbertiegel zu schmelzen, auszulaugen, im Filtrat die niederen Oxydationsstufen des Schwefels mit Bromwasser zu oxydiren und mit Chlorbarium zu fällen.

Die sogenannte mechanische Schwefelkiesprobe von Anthon (Dingl. Journ. CLXI, 115) ist zu roh und unzuverlässig auch nur für ganz ungefähre Bestimmungen; man soll in einer Glasröhre den Unterschied zwischen 8 g zusammengerütteltem feinem Pulver von reinem Schwefelkies, dann von 8 g feinem Quarzpulver beobachten, das entsprechende Röhrenstück in 50 Theile theilen, und ein zu prüfendes Kieserz darnach bis auf 2 Proc. bestimmen können, wenn man wieder 8 g davon in die Röhre bringt.

Es ist oben gesagt worden, daß es genügt, den Schwefelgehalt eines Pyrits zu bestimmen, wenn dessen Natur sonst bekannt ist. Wenn man dagegen mit einem Pyrit von unbekannter Zusammensetzung zu thun hat, so ist zur Beurtheilung seines Werthes für die Schwefelsäurefabrikation eine vollständige, nach den gewöhnlichen Regeln der Mineralanalyse ausgeführte Bestimmung aller seiner Bestandtheile unerläßlich. Wenn z. B. der Pyrit kohlensauren Kalk enthält, so wird dieser beim Rösten eine äquivalente Menge von Schwefelsäure binden; war Gyps von Anfang an vorhanden, so wird dessen Schwefelsäure auch von der gefundenen Menge des Schwefels abzurechnen sein. Wenn Blei beim Aufschließen in Lösung gegangen ist, so wird man rechnen müssen, daß eine ihm äquivalente Menge Schwefels verloren geht, und ganz ebenso ist dies mit dem Zink der Fall, weil die Sulfate dieser beiden Metalle sich bei der Temperatur des Pyritofens so gut wie gar nicht zersetzen. Häufig wird man auch auf Arsen prüfen müssen, und selbst Kieselsäure kann von Wichtigkeit sein, einmal weil man bei viel Kieselsäure „explosive“ Eigenschaften des Pyrits (s. S. 90) befürchten muß, und zweitens, weil im Falle von kupferhaltigem Pyrit die Kieselsäure bei größerer Menge den Werth der Abbrände verringert. Ueber das Kupfer ist schon oben (S. 91) das Nöthige gesagt worden. Selbst auf Silber und Gold wird manchmal im Pyrit durch analytische Methoden gefahndet (s. z. B. in Bezug auf Gold Chemical News XXVI, p. 63, XXXIV, p. 94, 132, 152, 172), aber man kann nicht sagen, daß dadurch der Handelswerth der Pyrite irgendwie beeinflußt wird.

3. Andere Schwefelmetalle und Gasschwefel.

Der eigentliche Schwefelkies hat so gut wie gar keine Verwendung, abgesehen eben von seiner Bedeutung als Rohmaterial der Schwefelsäurefabrikation, und er wird fast ausschließlich speciell für diesen Zweck gefördert. Bei dem kupferhaltigen Schwefelkiese steht die Sache schon so, daß der Schwefelgehalt desselben nur einen Theil, aber allerdings einen wesentlichen Theil seines Werthes

ausmacht. Wie die Preisverhältnisse des Kupfers stehen, würde die Verhüttung so armer Erze, als die, um welche es sich hier handelt, nicht lohnen, abgesehen von dem unerträglichen „Hüttenrauche" bei der unvermeidlichen Röstung, wenn der Grundpreis solcher Erze nicht ein sehr mäßiger wäre, und dies ist eben nur dadurch ermöglicht, daß die Schwefelsäurefabrikanten ihren Theil des Werthes bezahlen, was sie auch ganz gut können, da die kupferhaltigen Pyrite gewöhnlich gerade zu den gutartigsten gehören, was ihr Verhalten im Pyritofen betrifft, und dem Schwefelsäurefabrikanten im Verhältnisse ihres Schwefelgehaltes ebensoviel werth sind als die besten kupferfreien Pyrite.

Anders steht es nun freilich mit den meisten anderen geschwefelten Erzen, welche in der Hüttenpraxis vorkommen, also der Zinkblende, dem Bleiglanz, den vielen gemischten Erzen, welche die obigen neben Eisenkies und Kupferkies enthalten, den reicheren Kupferkiesen selbst und endlich den sogenannten „Hüttenproducten" oder „Steinen", Bleistein, Kupferstein ꝛc. Auch diese bedürfen zu ihrer metallurgischen Verwerthung einer Röstung, wobei sich schweflige Säure entwickelt; aber die Verhältnisse liegen dabei anders, als bei einem guten Eisenkiese, ob derselbe einige Procente Kupferkies enthalte oder nicht. Im Allgemeinen sind alle diese Erze und Producte viel ärmer an Schwefel als die gewöhnlichen guten Pyrite, und sind schon darum schwieriger in solcher Weise zu rösten, daß die Röstgase nützlich verwendet werden können, weil die Wärmeentwickelung durch Verbrennung ihres eigenen Schwefels nicht mehr hinreicht, um den Proceß lebhaft zu unterhalten. Es mußte eine äußere Veranlassung dazu kommen, um die betreffenden Hütten mächtiger anzuspornen, an eine Verwerthung der in den Röstgasen enthaltenen schwefligen Säure zu gehen, und diese lag in den Verwüstungen, welche durch den „Hüttenrauch" in der Umgebung der Hütten weit und breit angerichtet wurden. Die dadurch verursachten Entschädigungsforderungen, Processe und Maßregeln der Behörden machten es schließlich den Hütten an sehr vielen Orten unmöglich, in der alten Weise fortzuarbeiten, und obwohl es anfangs den Anschein hatte, als könne man die schweflige Säure in diesem Falle gar nicht oder nur mit pecuniärem Verlust zu Schwefelsäure condensiren, so ist doch die Technik dahin gelangt, für die meisten (wenn auch nicht alle) Fälle dieser Art die gestellte Aufgabe zu erfüllen, wesentlich durch Construction verbesserter Röstöfen, wovon unter diesem Capitel näher die Rede sein wird. Freilich kann man nicht behaupten, daß das gestellte Problem in seinem vollen Umfange gelöst worden sei; der Erfolg ist wohl in den meisten Fällen nur ein theilweiser gewesen. In vielen Fällen, wo die Röstung eines einzelnen Erzes unmöglich mit Verwerthung der schwefligen Säure hätte geführt werden können, hat man sich durch Gattirung desselben mit anderen geholfen, wie z. B. die Halsbrücker Hütte bei Freiberg Bleiglanz und Blende mit kiesigen Erzen zusammen röstet und aus den Röstgasen schon 1870 über 8000 Tonnen Schwefelsäure dargestellt hat; über die Produktion der Okerhütten s. u. Diese eigentlich metallurgische Schwefelsäure wird ganz hauptsächlich in Deutschland, viel weniger in anderen Ländern gewonnen.

Was die als „Hüttenrauch" entweichende schweflige Säure betrifft, so führt Leplay an (bei Percy, Metallurgy 1862, I, 337), daß in Süd-Wales jährlich

gegen 46 000 Tonnen Schwefel als schweflige Säure in die Luft gehen. Daneben gehen aus diesen Hütten Arsen-, Fluor-, Blei- und Zinkverbindungen in die Luft, trotz aller Condensationskammern u. dergl. In der That ist die Umgegend von Swansea von allem Pflanzenwuchs fast entblößt, und auch in Freiberg bezahlten die Hütten noch 1864 über 55 000 Mark Entschädigung für durch sie bewirkten Schaden, während nach Einführung besserer Condensationseinrichtungen 1870 nur noch 4783 Mark zu zahlen waren. Uebrigens darf man nicht vergessen, daß schweflige Säure in quantitativ enormen Mengen, wenn auch in viel weniger concentrirtem Zustande, auch in allem Steinkohlenrauche und folglich in der Atmosphäre und dem Regenwasser aller großen Städte vorhanden ist, und daß keine noch so vollkommene „Rauchverbrennung“ diesen Uebelstand beseitigen kann. Weit schädlicher als der durch hohe Schornsteine entweichende und dadurch bald verdünnte Rauch zeigt sich derjenige von Feldziegeleien, Cokesöfen und ähnlichen Feuerungen, welche ihren Rauch in geringer Höhe über dem Boden ausstoßen.

Eine ausführliche Untersuchung über den Einfluß des Hüttenrauches zu Freiberg auf die Vegetation und die Gesundheit der Hausthiere ist von Freytag angestellt worden (Jahrbuch für das Berg- und Hüttenwesen im Königreich Sachsen 1873, S. 3 bis 73), aus welcher Folgendes ein Auszug der Ergebnisse ist (nach Wagner's Jahresber. 1873, 180): Die schweflige Säure, Schwefelsäure, arsenige Säure und die Zinksalze der Freiberger Hütten können unter ungünstigen Umständen auch noch bei den heutigen Condensationseinrichtungen der Vegetation der benachbarten Grundstücke einen sichtbaren Schaden in der Weise zufügen, daß sie bei hinreichender Concentration auf den schwach bethauten Blättern aufgenommen werden, beim Verdunsten des Wassers die befallenen Organe corrodiren und genau in den Zustand versetzen, in welchen sie beim Erlöschen der Vegetation von selbst kommen. Diese Beschädigungen lassen sich stets schon durch den Augenschein und ebenso durch die chemische Analyse erkennen. Von einer Vergiftung des Bodens oder der ganzen Pflanze kann hierbei unter keinen Umständen die Rede sein. Die Annahme einer unsichtbaren Beschädigung der Vegetation durch die Hüttendämpfe und eines darauf begründeten Schadenersatzes ist unstatthaft und unzweckmäßig; denn sie widerspricht dem Grundprincip aller exacten Forschung und giebt der urtheilslosen Masse Veranlassung, immer neue Ansprüche für angeblich durch die Hütten erlittene Verluste zu erheben. Eine Abnahme des Nährwerthes der Futtermittel bei sichtbarer Beschädigung der Blätter kann nur in dem Verluste dieser Blätter und in der verringerten Befähigung der Pflanzen, Kohlensäure zu zersetzen und daraus organische Materie zu produciren, gesucht werden. Die auf den Blättern der Futtergewächse haftenden Metalloxyde und Metallsalze können dem thierischen Organismus durch Entzündungen der Schleimhäute gefährlich werden und unter sehr ungünstigen Umständen den Tod herbeiführen; diese Thatsache läßt sich aber stets durch die Section und die chemische Analyse sicher feststellen. Die Annahme, daß die in der dortigen Gegend unter dem Rindvieh auftretende „Säurekrankheit“ und die Tuberculose durch den Hüttenrauch erzeugt werden, ist völlig unbegründet und muß ihr auf das Bestimmteste widersprochen werden.

Ueber die Einwirkung speciell der schwefligen Säure auf die Vegetation wurden von Schröder (Wagn. Jahresber. 1874, 277) ausgedehnte Versuche angestellt, deren Hauptergebnisse folgende sind: Aus einer Luft, welche auch nur $^{1}/_{5000}$ ihres Volums an schwefliger Säure enthält, wird dieses Gas von den Blattorganen der Laub- und Nadelhölzer aufgenommen; diese fixiren es zum größeren Theile; zum geringeren Theile dringt es in Holz, Rinde und Blattstiele ein, sei es als solches oder nach Oxydation zu Schwefelsäure. Nadelholzblätter nehmen auf gleiche Blattfläche weniger schweflige Säure aus der Luft auf als Laubholzblätter; die Aufnahme geschieht gleichmäßig über die ganze Blattfläche, nicht durch die Spaltöffnungen, und steht daher in keiner Beziehung zu deren Anzahl. Eine Hauptursache des schädlichen Einflusses der schwefligen Säure liegt in der durch dieselbe bewirkten Depression der normalen Wasserverdunstung, deren Störungen mit der Menge der schwefligen Säure in Proportion stehen; am stärksten wird die Verdunstung bei Gegenwart von Licht, bei hoher Temperatur und bei trockener Luft durch Aufnahme von schwefliger Säure benachtheiligt. Nadelholz wird bei gleicher Menge schwefliger Säure noch nicht sichtbar in seiner Transpiration herabgesetzt, wo sich bereits eine deutliche Einwirkung am Laubholz zeigt. Die Schädigung durch schweflige Säure ist größer, wenn die Aufnahme durch die Unterseite, als wenn sie durch die Oberseite stattfindet.

Andere zum Theil denen Schröder's widersprechende Mittheilungen über diesen Gegenstand sind von Stöckhardt gemacht worden (Centralblatt für Agriculturchemie 1872, S. 15; auszüglich Wagner's Jahresber. 1874, 278). Nach seinen Beobachtungen zu Zwickau schützt eine Entfernung von 630 Meter selbst die empfindlichste Vegetation gegen die Wirkung gewaltiger Rauchmassen, vorausgesetzt, daß dieselben durch mindestens 25 Meter hohe Schornsteine entweichen. Nadelhölzer sind weit empfindlicher als Laubhölzer; die absteigende Reihe der Empfindlichkeit ist: Tanne, Fichte, Kiefer, Lärche, Weißdorn, Weißbuche, Birke, Obstbäume, Haselnuß, Roßkastanie, Eiche, Rothbuche, Esche, Linde, Ahorn, Pappel, Erle, Eberesche. In den durch schweflige Säure corrodirten Pflanzentheilen ist nicht mehr diese selbst, wohl aber mehr Schwefelsäure nachzuweisen als in den gleichen und gleichzeitig gesammelten Pflanzentheilen aus rauchfreien Gegenden.

Eine kurze Zusammenstellung der diesen Gegenstand betreffenden Arbeiten hat Fischer in Dingl. Journ. CCXX, 87 gegeben. Es sei daraus nur noch entnommen, daß nach Hirt das Einathmen von Luft, welche 1, 2, 3, selbst 4 Proc. Schwefeldioxyd enthält, keinen merkbaren Nachtheil für die Gesundheit habe (?). Unter Umständen wird diese schweflige Säure durch Desinfection der Luft sogar einen günstigen Einfluß auf die öffentliche Gesundheitspflege haben. Man vergleiche auch, was weiter unten im Capitel von der Condensation der Salzsäure noch über diesen Gegenstand gesagt werden wird.

Im Folgenden soll eine Zusammenstellung der mit den wichtigsten geschwefelten Erzen und Hüttenproducten erreichten Resultate gegeben werden. Dabei wird nur von der Verwerthung des Schwefels in der Schwefelsäurefabrikation

gesprochen, und anderweitige versuchte Verwerthungen (z. B. durch Reduction der schwefligen Säure vermittelst glühender Kohlen zu Schwefel; durch Bildung von schwefelsaurer Thonerde aus Thonschiefer u. dergl.) als nicht hierhergehörig übergangen. Leider fehlt noch ungemein viel dazu, daß man den in jenen Erzen und Producten enthaltenen Schwefel überall verwerthen könnte, und zu Clausthal z. B. hat man neuerdings die Condensation der Röstgase wieder aufgegeben, obwohl hier jährlich 1250 *t* Schwefel in die Luft gehen und die Fichtenwaldungen der Umgegend entsetzlich verwüsten (Zeitschr. f. d. chem. Großgew. II, 517).

Zinkblende wird zum Zwecke der Schwefelsäurefabrikation an mehreren Orten in Hasenclever und Helbig'schen, vielleicht auch in anderen Oefen abgeröstet, und man erzielt dabei freilich nicht sehr reiche Gase, aber immerhin solche, welche zur Schwefelsäurefabrikation noch brauchbar sind. Das Hauptverdienst, die bezüglichen Versuche consequent ausgeführt und die richtigen Bedingungen ermittelt zu haben, gebührt der von den beiden Hasenclever (Vater und Sohn) nach einander geleiteten Fabrik Rhenania bei Aachen. Schon vor 25 Jahren wurde daselbst (Hasenclever a. a. O. S. 167) Zinkblende in einem Flammofen mit zwei Herden geröstet; freilich war nur die obere Abtheilung als Muffel construirt, so daß die Gase in die Bleikammern geleitet werden konnten. Die Schwierigkeit liegt aber eben bei der Zinkblende darin, daß dieselbe sehr schwer zu entschwefeln ist, oder vielmehr, daß das gebildete schwefelsaure Zink sich sehr schwer zu Zinkoxyd, schwefliger Säure und Sauerstoff zersetzt. Durch die in einer Muffel zu erreichende Hitze ist dies überhaupt praktisch nicht möglich, und man muß das in derselben unvollständig abgeröstete Erz durch offenes Flammfeuer vollständig entschwefeln, wobei selbstredend für den zweiten Theil der Operation an eine Verwerthung der im Feuergase enthaltenen schwefligen Säure gar nicht zu denken ist. Es ist ja schon oben darauf aufmerksam gemacht worden, daß in gewöhnlichen Pyriten ein Zinkgehalt fast mit Sicherheit einen entsprechenden Verlust an Schwefel bedeutet. Aber auch das in der oberen Muffel gebildete Gas ist verhältnißmäßig arm an schwefliger Säure und verursacht in den Kammern große Verschwendung von Salpeter, bei schlechter Ausbeute an Schwefelsäure. Auch eine Abänderung des ersten Ofens durch Godin sowie der Gerstenhöfer'sche Ofen führten nicht zum Ziel (s. Hasenclever a. a. O. S. 168); erst 1870 wurde durch eine Combination des alten Muffelofens mit dem Plattenofen von Hasenclever und Helbig die Aufgabe gelöst; diese Combination wird im sechsten Capitel beschrieben werden. Dieser Ofen fungirt in Oberhausen, in Stolberg bei Aachen, Lethmathe bei Iserlohn, Rosdzin in Schlesien 2c. Die Blenden in Stolberg halten durchschnittlich 25 Proc. Schwefel, wovon 18 Proc. als schweflige Säure in die Kammern gelangen, 6 Proc. in die Luft entweichen und 1 Proc. im Röstgut verbleibt. In Lethmathe werden kalkhaltige Blenden verarbeitet, mit 32 Proc. Schwefel, wovon 20 Proc. als schweflige Säure den Kammern zugeführt werden, 7 Proc. mit den Feuergasen entweichen und 5 Proc. als Gyps im Röstgut verbleiben. (Stahlschmidt, in Hofmann's amtlichem Bericht über die Wiener Weltausstellung, I, S. 915). Man verbraucht dabei ebensoviel Kohle wie bei dem gewöhnlichen Röstverfahren in Zinkhütten, nämlich 28 Steinkohlen auf 100 rohe Blende; der Arbeitslohn ist

um 1,60 Mark per 1000 kg Blende *) höher als in den gewöhnlichen Flammöfen. (Das Nähere im sechsten Capitel.)

In Freiberg kommt eine schwarze Blende, welcher in nicht unbedeutenden Mengen Schwefelkiese beigemengt sind, für die Schwefelsäurefabrikation zur Verwendung, indem die Stückerze in großen Schachtöfen (Kilns) vorgeröstet werden. Die Abbrände werden alsdann gemahlen und in einem Flammofen ohne Benutzung der schwefligen Säure fertig geröstet (Hasenclever a. a. O. S. 169).

Nach einem deutschen Patente von Parnell (1351, 8. September 1877) mischt man mit dem durch eine vorläufige Röstung erhaltenen Zinksulfat, welches dafür zuerst in Lösung gebracht wird, frische Blende, in solchem Verhältnisse, daß das darin enthaltene Zink etwa den dritten Theil von dem im Zinkvitriol enthaltenen ausmacht; die Mischung wird getrocknet, in einem geschlossenen Ofen erhitzt, und die sich entwickelnde SO_2 wie gewöhnlich benutzt. Unter diesen Umständen finde die Zersetzung unter der Rothgluth statt, so daß man höchstens bis Dunkelrothgluth zu gehen brauche.

Kupferkiese und Gemenge von solchen mit Zinkblende, Bleiglanz rc. werden schon aus mehreren Orten mit Benutzung der schwefligen Säure für Bleikammern in Schachtöfen (Kilns) geröstet. So z. B. in Chessy bei Lyon; in Oker am Harz; in Mansfeld; auch in Swansea, wo Gerstenhöfer'sche Oefen dafür gebraucht werden. Auf der Altenauer Silberhütte im Oberbergamtsbezirk Clausthal wurden im Jahre 1872 4568 Centner Schwefelsäure von 50° B. aus Kupferkiesen (und 6283 Centner von 50° B. aus Bleistein) producirt (Wagner's Jahresbericht f. 1874 (XX), S. 276). In Freiberg sind zwei Hütten: die Muldener und Halsbrücker Hütte, welche in ähnlicher Weise arbeiten, jedoch nur die schwefelreicheren Erze und Hüttenproducte auf Schwefelsäure benutzen.

Nach Bräuning (Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen im preußischen Staate 1877, 132) werden gegenwärtig in den Oker'schen Schwefelsäurefabriken jährlich etwa 15 000 Tonnen Erze zur Verarbeitung genommen, nämlich in folgenden Sortimenten:

1.	Schwefelkiese etwa	2500 Tonnen
2.	Ordinäre Kupfererze	4200 "
3.	Melirte Erze	3350 "
4.	Reiche Kupfererze, mit Ausschluß der kupferreichsten Sortimente . . .	750 "
5.	Kiesige Bleierze	4200 "

Die mittlere Zusammensetzung der Erze Nr. 2 bis 5 ergiebt sich aus folgender Tabelle:

---

*) So bei Stahlschmidt; Hasenclever S. 169 sagt: per 100 rohe Blende; doch muß dies ein Druckfehler sein, obwohl es nicht im Verzeichniß derselben steht.

	Bleierze	Melirte Erze	Reiche Kupfererze	Ordinäre Kupfererze
Cu	0,55	5,06	15,66	7,90
Pb	11,79	9,52	4,88	2,17
Ag	0,016	0,016	0,017	0,010
Fe	11,86	16,26	25,32	34,93
Zn	23,86	18,99	7,90	3,71
Mn	2,18	1,75	1,64	1,08
Co + Ni . .	0,04	0,06	0,04	0,08
As + Sb . .	0,12	0,12	0,10	0,08
SiO_2	1,06	1,53	0,87	1,70
Al_2O_3 . . .	1,81	2,02	0,94	2,61
$CaCO_3$ . . .	3,72	1,91	2,21	2,32
$MgCO_3$ . . .	0,89	0,56	0,42	0,74
$BaSO_4$ . . .	15,97	13,77	6,66	0,63
S	25,00	27,18	32,89	41,08
Summa . .	98,866	98,746	99,547	99,04

Spuren von Quecksilber, Cadmium, Thallium und Selen sind theils in den Erzen, theils in den daraus erhaltenen Zwischenproducten nachgewiesen worden.

Am geeignetsten für die Fabrikation der Schwefelsäure sind, abgesehen von den reinen Schwefelkiesen, die „ordinären Erze“, welche den Schwefel vorzugsweise als FeS_2 enthalten; weniger günstig sind die melirten Erze wegen ihres Gehaltes an Bleiglanz, sowie die reichen Kupfererze wegen des hohen Kupferkiesgehaltes. Von den Bleierzen sind nur die reichlich mit Schwefelkies durchsetzten brauchbar für die Schwefelsäurefabrikation. Der Schwefelgehalt der zu Oker verarbeiteten Erze schwankt zwischen 20 bis 40 Proc. und beträgt im Mittel 30 Proc., wobei jedoch zu bemerken ist, daß der Schwefel des Bleiglanzes als vollständig unwirksam für die Schwefelsäurefabrikation anzusehen ist; nicht viel günstiger gestaltet sich dies Verhältniß bei vorherrschendem Kupferkies, da dieser einmal weniger concentrirte Gase liefert und zweitens bei der Röstung decrepitirt und zu Pulver zerfällt. Wenn jedoch der Kupferkies nicht mehr als 35 Proc. vom Schwefelkies ausmacht, so schadet er nichts. Aehnlich, aber etwas günstiger, verhält sich die Blende; Bleierze, welche 35 Proc. Blende neben 25 Proc. Schwefelkies enthalten, geben noch für den Kammerbetrieb ganz geeignete Gase.

Die erste Schwefelsäurefabrik zu Oker wurde im Jahre 1841 erbaut; jetzt existirt dort die umfangreichste Production von Schwefelsäure in ganz Deutschland, nämlich 14 Kammersysteme mit 22 500 cbm Inhalt.

B l e i g l a n z wird bis jetzt wohl nirgends in der Weise verhüttet (abgesehen von solchen Fällen, wo er nur als Gemengtheil mit anderen schwefelreicheren

Erzen vorkommt), daß man seinen Schwefel als Schwefelsäure ausbringt. An und für sich enthält reinster Bleiglanz nur 13,4 Proc. Schwefel, geht aber beim Rösten in Bleisulfat über und verliert erst in stärkster Weißgluth einen Theil seines Schwefels als schweflige Säure; obendrein sind die metallurgischen Processe, denen er unterworfen wird, nicht der Art, daß andere als sehr arme Gase daraus resultiren könnten. Dieser Gegenstand ist ausführlich von Bode in seinen „Beiträgen zur Theorie und Praxis der Schwefelsäurefabrikation", Berlin 1872, S. 32 bis 33, S. 63 bis 71, erörtert worden, wobei er zu dem Resultate kommt, daß selbst in Mengungen von Bleiglanz mit kiesigen Erzen der Gehalt an ersterem nicht über 18 bis 20 Proc., oder 16 bis 17 Proc. Blei, steigen dürfe, wenn man sie noch mit Vortheil in Röstöfen für Schwefelsäure soll abrösten können.

Kupferrohstein wird namentlich im Mansfeldschen auf Schwefelsäure geröstet. Ein solcher aus 34 Proc. Kupfer, 28 Proc. Eisen und 28 Proc. Schwefel bestehend, giebt nach Bode $5\frac{1}{2}$ Vol.-Proc. schweflige Säure in den Röstgasen und ebenfalls eine hinreichend hohe Temperatur, um mit dem Gloverthurm arbeiten zu können. In sehr vielen Fällen ist es aber bis jetzt nicht gelungen, Kupferstein mit Verwerthung der schwefligen Säure zu rösten.

Bleistein wird in Freiberg und im Unter-Harz, wohl auch anderwärts, zur Schwefelsäurefabrikation verwendet, und zu diesem Zwecke in großen, weiten Schachtöfen von $12\frac{1}{2}$ t Inhalt geröstet. Der Stein verliert dabei die Hälfte seines Schwefelgehaltes und giebt Gase, welche ungefähr 4 bis 6 Proc. (nach Bode 5 bis $5\frac{1}{2}$ Proc.) schweflige Säure enthalten. Die Temperatur ist dabei noch immer so hoch, daß man dabei, nach Bode, noch mit dem Gloverthurm arbeiten kann. In den meisten Fällen (z. B. im Ober-Harz) ist eine nützliche Verwendung des Schwefels von bleiischen Erzen und Hüttenproducten noch nicht möglich geworden.

Gasschwefel, d. h. die bei der Reinigung des Leuchtgases mit Eisenhydroxyd erhaltene schwefelreiche Masse (häufig auch Laming'sche Masse genannt, welche nicht ganz dasselbe ist und heutzutage fast gar nicht mehr angewendet wird), wird an vielen Orten zur Schwefelsäurefabrikation verwendet. Dieser Schwefel stammt im Grunde auch von Pyriten, nämlich denjenigen, welche der Steinkohle beigemengt sind (vergl. oben) und bei deren trockner Destillation dem dabei producirten Leuchtgas einen Schwefelgehalt, größtentheils in Form von Schwefelwasserstoff, mittheilen. Die Reinigung des Gases von Schwefelwasserstoff geschieht fast in allen größeren Fabriken nach dem Verfahren von F. C. Hills, patentirt 1857, nämlich durch eine Mischung von Eisenhydroxyd mit Sägemehl. Dabei entsteht Einfach-Schwefeleisen neben Wasser und Schwefel nach der Gleichung

$$Fe_2(OH)_6 + 3\,H_2S = 2\,FeS + S + 6\,H_2O,$$

und wenn die unthätig gewordene Reinigungsmasse der Luft ausgesetzt wird, so geht sie wiederum in Eisenhydroxyd mit weiterer Abscheidung von Schwefel über, nach der Gleichung

$$2\,FeS + O_3 + 3\,H_2O = Fe_2(OH)_6 + S_2.$$

Das so reproducirte, allerdings mit Schwefel gemischte, Eisenhydroxyd wird von Neuem in den Reinigungskästen angewendet, und auf diese Weise 30- bis 40mal alternirend gebraucht und regenerirt, bis sich eben der Schwefel darin soweit angehäuft hat, daß die Mischung nicht mehr genügend wirkt; sie wird alsdann durch frische Masse ersetzt, und die unbrauchbar gewordene an die Schwefelsäurefabriken abgegeben.

Nach Phipson enthält eine solche Masse ungefähr

Wasser	14 Proc.
Schwefel	60 „
Organische Substanz unlöslich in Alkohol	3 „
„ „ löslich in Alkohol (Ferrocyancalcium, Rhodancalcium, Rhodanammonium, Salmiak, Kohlenwasserstoffe)	1,5 „
Thon und Sand	8 „
Calciumcarbonat, Eisenoxyd ꝛc.	13,5 „
	100 Proc.

Durch heißes Wasser kann man die Ferrocyan- und Rhodanverbindungen, neben Salmiak, ausziehen, und die zur Trockniß eingedampfte Lösung durch Alkohol in zurückbleibendes Ferrocyancalcium und sich lösende Rhodanverbindungen (neben Chlorammonium) zerlegen.

Nach genaueren Analysen von Davis (Chemical News XXIX (1874), p. 30) enthielten drei Proben von gebrauchtem Eisenoxyd:

	I.	II.	III.
Schwefel	64,376	62,358	67,956
Eisenhydroxyd	14,421	17,112	15,335
Unlösliches	11,052	5,099	8,304
Feuchtigkeit	2,079	5,387	3,900
Kalk (als CaS)	2,399	—	—
Sägemehl	2,470	1,776	1,002
Calciumcarbonat	—	5,135	3,006
Rhodanammonium	2,662	1,324	1,102
Chlorammonium, Cyanammonium	0,605	—	—
Ferrocyanammonium	—	1,663	—
Berlinerblau	Spur	0,366	Spur
	100,064	100,220	100,605

Diese Muster scheinen von gefälltem Eisenhydroxyd herzurühren, nach den weiteren Analysen von Davis in Chem. News XXXVI, 189 zu schließen, worin auch auf theerige Substanzen Rücksicht genommen ist:

Rückstände herrührend von:	präcipit. $Fe_2(OH)_6$	Rasen-eisenerz	Eisenvitriol	„Schlechte Oxyde“
Eisenhydroxyd	17,74 — 19,36	15,96 — 26,42	5,04 — 6,84	8,72 — 20,40
Sägespäne	1,98 — 4,72	1,14 — 3,72	1,04 — 3,24	2,16 — 9,76
Calciumcarbonat	0 — 1,04	0 — 1,73	0	0 — 10,36
Ammoniumrhodanür . .	1,99 — 2,74	0,94 — 1,93	1,98 — 3,41	1,18 — 4,72
Ammoniumferrocyanür .	Spuren	Spur — 0,21	0,27 — 0,64	Spur — 0,44
Theerige Substanzen . .	0,72 — 1,22	0,92 — 1,14	0,72 — 1,18	0,55 — 1,04
Schwefel	62,44 — 67,18	48,76 — 57,44	48,76 — 55,74	32,42 — 42,16
Unlösl. in verd. HCl .	3,66 — 5,47	9,74 — 11,42	7,82 — 12,68	12,12 — 20,71
Berliner Blau	—	Spur — 0,17	Spur — 1,74	Spur — 0,64
Calciumsulfat	—	—	Spur — 1,43	0 — 3,23
Ammoniumsulfat . . .	—	—	12,78 — 16,72	0 — 1,14
Feuchtigkeit (d. Differenz)	4,72 — 5,76	7,22 — 10,82	7,98 — 9,22	7,49 — 33,41

Man sieht aus diesen Analysen, erstens, daß es sicher besser ist, die Masse erst mit Wasser auszuziehen, um die Ammoniakverbindungen zu entfernen, welche an sich werthvoll sind, und andererseits, wenn sie in die Kammern gelangen, eine große Menge salpetrige Säure zerstören würden (freilich wird ihr Werth durch den Gehalt an Rhodanammonium sehr verringert); zweitens, daß man in manchen Fällen erhebliche Mengen von Calciumcarbonat vorfindet, welches in den Gasfabriken durch absichtlich oder fehlerhaft zugesetzten Kalk hineinkommen kann, und natürlich eine äquivalente Menge von Schwefel in Form von Gyps binden wird. In der That enthielt auch eine Probe des nach dem Abrösten bleibenden Rückstandes

Unlösliches	33,386
Eisenoxyd	52,399
Calciumsulfat	13,315
Schwefel	0,200

Man muß denjenigen Verunreinigungen, welche durch Bindung von Schwefelsäure einen Verlust verursachen, sowie der fertig gebildeten Schwefelsäure, die ja auch keinen Nutzen bringt, in der Analyse Rechnung tragen. Man hat dies, nach Davis, früher durch Ausziehen des Schwefels mit Schwefelkohlenstoff, Verdunsten der Lösung, Schmelzen und Wiegen des Schwefels gethan; dabei ist aber die Anwesenheit der theerigen Substanz eine Fehlerquelle, und Davis macht jetzt die Bestimmung durch Verbrennung des Schwefels im Luftstrom in einer Verbrennungsröhre von böhmischem Glase, Einleiten der gebildeten schwefligen Säure in einen Absorptionsapparat, welcher mit Normal-

Jodlösung gefüllt ist, und Rücktitriren des nicht verbrauchten Jods mit Natriumhyposulfitlösung (Chem. News XXXVI, 190).

Das Abrösten dieses Gasschwefels findet gewöhnlich in Plattenöfen, ähnlich wie sie für Pyritschliech gebraucht werden, statt; sie werden unten näher beschrieben werden. Schon 1861 wurden zu Barking Creek an der Themse 2180 t davon verbraucht, aber man hätte noch viel größere Quantitäten davon erzielen können, denn nach A. W. Hofmann (Report 1862, S. 15) wurden schon damals mindestens 10 000 t Schwefel im Londoner Leuchtgase entwickelt.

Auch in Frankreich hatte sich um diese Zeit die Verwendung des aus den Gasfabriken stammenden Schwefels schon im großartigen Maßstabe verbreitet; die der Gesellschaft von St. Gobain gehörige Fabrik in Aubervilliers benutzte nur solchen; ferner thun dies jetzt Seybel & Co. in Liesing und Kunheim in Berlin (Wagner's Jahresber. f. 1864 [X] S. 153; Hasenclever a. a. O., [1875], S. 167).

In der Kunheim'schen Fabrik in Berlin wird die Laming'sche Masse in sehr rationeller Weise ausgebeutet. Zuerst werden durch Waschen mit Wasser die Ammoniaksalze ausgezogen; der Rückstand, mit etwas Kalk gekocht, giebt ein Doppelcyanür ab, aus welchem durch Zusatz von Kaliumsulfat gelbes Blutlaugensalz in Lösung erhalten wird; der neue Rückstand, getrocknet und geröstet, giebt schweflige Säure für die Bleikammern und es hinterbleibt endlich ein wieder zum Reinigen des Gases geeignetes Eisenoxyd*) (Kopp, Schweizer Bericht über die Wiener Ausstellung von 1873, Gruppe III, S. 31).

Die Verwerthung der bei der Glasfabrikation mit Glaubersalz abfallenden schwefligen Säure in der Schwefelsäurefabrikation ist von O. Schott vorgeschlagen worden (Dingl. Journ. CCXXI, 142). Der Schwefelgehalt der Gase soll noch dadurch vermehrt werden, daß man in dem Glassatze den Kalk nicht, wie gewöhnlich, als Calciumcarbonat, sondern als Gyps einführt, wobei auch noch der Schwefel des Gypses als schweflige Säure gewonnen würde. Man soll Glaubersalz, Gyps und Kohle in den passenden Verhältnissen mischen und das Gemenge entweder in Muffelöfen oder vielleicht in geneigt liegenden elliptischen Thonhäfen bis zur hellen Rothgluth erhitzen, bis die schweflige Säure ausgetrieben ist. Der gesinterte Rückstand von Natrium- und Calciumsilicat solle zerkleinert und als „Rohglas" an die Glashütten abgegeben, dagegen die Gase in Bleikammern geleitet und auf Schwefelsäure verarbeitet werden. Dieses Verfahren dürfte bei seiner Einführung in die Praxis sehr großen technischen Schwierigkeiten begegnen, und ist namentlich die Verwerthung von so verdünnten, mit sehr viel Kohlensäure gemischten Röstgasen, factisch bis jetzt unmöglich. Es muß daher auf die Abhandlung selbst verwiesen werden.

---

*) Sollte das geröstete Eisenoxyd noch für Reinigung des Gases tauglich sein? Das würde allen anderen Erfahrungen widersprechen. Nur das bei der nassen Extraction des Kupfers bleibende, also höchst fein vertheilte und durch die chemische Behandlung einigermaßen hydratirte Eisenoxyd soll hier und da Anwendung finden, ist aber in seiner Wirksamkeit den fein vertheilten hydratischen Erzen (Raseneisenstein) sehr untergeordnet.

4. Natronsalpeter.

Der Natronsalpeter, NO_3Na (Chilisalpeter, Natriumnitrat), das zweite unumgängliche Rohmaterial des Schwefelsäurefabrikanten, ist ebenfalls von Schwarzenberg (Chemische Producte aus unorganischen Materialien, S. 177 ff.) ausführlich beschrieben worden. Es seien hier noch aus einigen seit dem Erscheinen jenes Buches erfolgten Veröffentlichungen und aus der Praxis der Fabrikation folgende Zusätze gemacht.

Das bekannte Lager im Districte Tarapaca, zwischen 19 und 23½ Grad südlicher Breite, im südlichen Peru an der chilenischen Grenze, zum Theil in der Hochebene von Atacama 1000 m über dem Meere belegen, entdeckt von Mariano de Rivero im Jahre 1821, welches 1164 Millionen Quadrat-Meter bedeckt, ist seit 1830 in Arbeit genommen und seitdem immer mehr ausgebeutet worden.

Nach G. Langbein (Wagner's Jahresb. 1871, S. 300, und 1872, S. 290) bestanden 1871 in dem peruanischen Salpeterdistricte elf größere Salpeter-raffinerien mit einer Tagesproduction von circa 300 t gereinigtem Salpeter. Das salpeterhaltige Gestein, Caliche genannt, findet sich in Schichten von 0,25 bis zu 1,5 m Mächtigkeit, die nur in seltenen Fällen zu Tage treten. Das darüber liegende Gestein (costra) hat eine Dicke von ½ bis 2 m und besteht vorzugsweise aus einem harten Conglomerat von Sand, Feldspath, Phosphaten und anderen Mineralien. Die Zusammensetzung des Caliche wechselt; es enthält 48 bis 75 Proc. Natriumnitrat, 20 bis 40 Proc. Chlornatrium und wechselnde Mengen von Natriumsulfat, Calciumsulfat, Kaliumnitrat, Kaliumjodat, Magnesiumchlorid ꝛc., sowie unlösliche Erdtheile und organische Substanzen (Guano). Es wird zuerst auf einer Steinbrechmaschine zerkleinert und dann in die Auflösekessel gebracht. Diese sind theils offene viereckige Behälter, theils (und besser) geschlossene eiförmige Kessel mit zwei beweglichen Deckeln, oben zum Einfüllen des Caliche, unten zum Entleeren des Rückstandes. Die Masse ruht auf einem durchlöcherten Boden; die Kessel werden mit dem zerkleinerten Rohmaterial ganz, mit Mutterlauge zur Hälfte angefüllt und durch directen, unter dem falschen Boden einströmenden Dampf erhitzt. Nach 1¼ bis 2½ Stunden wird die dann genügend mit Salpeter gesättigte Flüssigkeit in Klärbottiche abgelassen; aus diesen fließt sie nach mehrstündiger Ruhe in einen zweiten Klärbottich, wo sie durch halbstündige Ruhe noch mechanisch suspendirtes Kochsalz absetzt, und gelangt dann in flache Krystallisirgefäße. Der Rückstand aus dem Siedekessel, der noch 15 bis 35 Proc. Natronsalpeter enthält, wird entweder sofort entleert oder noch einmal mit frischem Wasser ausgekocht. Die in den Krystallisirgefäßen abgeschiedenen Krystalle werden nach dem Abtropfen der Mutterlauge auf einer großen dem Luftzuge ausgesetzten Fläche in Schichten von 30 bis 50 cm Dicke ausgebreitet und unter häufigem Umarbeiten getrocknet. Die Gesammtkosten des Natronsalpeters bis zur Einfuhr nach europäischen Häfen sollen sich nach Langbein im Jahre 1871 auf 8,90 Mark pro Centner belaufen haben, was bei einem Durchschnittspreise von 12 Mark (zeitweise ist derselbe

bis 16 Mark und höher gegangen) einen schönen Nutzen läßt. Der meiste Natronsalpeter wird von Iquique aus verschifft.

Seine Exportation ist in stetem Zunehmen begriffen, wie folgende Zahlen beweisen:

1830	935 Tonnen	1860	68,512 Tonnen
1835	7,020 „	1870	147,170 „
1840	11,368 „	1871	180,295 „
1850	25,592 „	1872 über	200,000 „

Seit dem 12. Juli 1873 hat die peruanische Regierung den Verkauf des Salpeters selbst in die Hand genommen und das Ausfuhr-Maximum auf 225 000 t festgestellt.

Was die Entstehung des Chilisalpeters betrifft, so wird die Annahme von C. Nöllner (Wagner's Jahresber. f. 1868, 290) für die wahrscheinlichste gehalten, wonach durch Stürme gewaltige Mengen von Seetang in jene, damals viel tiefer liegende, Bucht geworfen worden seien, und der Stickstoffgehalt des Tangs bei seiner langsamen Oxydation Veranlassung zur Bildung von Natriumsalpeter gegeben habe. Dafür spricht der constante Gehalt des Caliche an Jod, das Vorherrschen der Westwinde in jener Gegend, die Regenlosigkeit derselben, welche das Auswaschen des gebildeten Salpeters verhindern mußte, und die bekannte allmälige Erhebung jener ganzen Küste über den Meeresspiegel.

Das in den Mutterlaugen in Form von Jodaten sich ansammelnde Jod ($2^1/_2$ bis 5 g im Liter) wird in der That als solches oder in Form von Kupferjodür in einigen Fabriken gewonnen und nach Europa verschifft (vergl. Mylius, in Hofmann's amtlichem Bericht I, S. 137 und 139).

Löslichkeits-Tabelle nach Gerlach bei 20°.

Proc. $NaNO_3$	Volumgewicht	Proc. $NaNO_3$	Volumgewicht	Proc. $NaNO_3$	Volumgewicht
1	1,0065	18	1,1260	35	1,2679
2	1,0131	19	1,1338	36	1,2770
3	1,0197	20	1,1418	37	1,2863
4	1,0264	21	1,1498	38	1,2958
5	1,0332	22	1,1578	39	1,3055
6	1,0399	23	1,1659	40	1,3155
7	1,0468	24	1,1740	41	1,3255
8	1,0537	25	1,1822	42	1,3355
9	1,0606	26	1,1904	43	1,3456
10	1,0676	27	1,1987	44	1,3557
11	1,0746	28	1,2070	45	1,3659
12	1,0817	29	1,2154	46	1,3761
13	1,0889	30	1,2239	47	1,3864
14	1,0962	31	1,2325	48	1,3968
15	1,1035	32	1,2412	49	1,4074
16	1,1109	33	1,2500	50	1,4180
17	1,1184	34	1,2589		

Es mögen hier noch folgende Analysen folgen:

	Caliche				Costra
	a	b	c	d	e
Natriumnitrat	70,62	60,97	51,50	49,05	18,60
Natriumjodat	1,90	0,73	—	—	—
Natriumjodid	—	—	Spuren	Spuren	—
Natriumchlorid	22,39	16,85	22,08	29,95	33,80
Natriumsulfat	1,80	4,56	8,99	9,02	16,64
Kaliumchlorid	—	—	8,55	4,57	2,44
Magnesiumchlorid	—	—	0,43	1,25	1,62
Magnesiumsulfat	0,51	5,88			
Calciumsulfat	0,87	1,31			
Calciumcarbonat	—	—	0,12	0,15	0,09
Kieselsäure und Eisenoxyd	—	—	0,90	2,80	3,00
Unlösliches	0,92	4,06	6,00	3,18	20,10
Wasser	0,99	5,64			
	100,00	100,00			

Die Analysen a und b (a weißer, b brauner Caliche) rühren von Machattie her (Chemical News XXXI, 1875, p. 263), sind aber einigermaßen verdächtig, einmal wegen völliger Abwesenheit von Kaliumsalzen, zweitens wegen des höchst unwahrscheinlich hohen Gehaltes an Natriumjodat. Dies ist um so auffallender, als Machattie zu gleicher Zeit angiebt, daß der Durchschnittsgehalt von fünf Proben Mutterlauge 0,56 Procent Jod = 0,873 Natriumjodat ergeben habe, was eher der Wahrheit näher kommen mag. Die Analysen c, d und e stammen von V. L'Olivier (Comptes rendus, 26. Octbr. 1875).

R. Wagner fand in käuflichem Natronsalpeter (Jahresbericht für 1869, S. 248):

Natriumnitrat	94,03
Natriumnitrit	0,31
Chlornatrium	1,52
Chlorkalium	0,64
Natriumsulfat	0,92
Natriumjodat	0,29
Chlormagnesium	0,93
Borsäure	Spuren
Wasser	1,36
	100,00

Der nach England importirte Natronsalpeter, wie ihn die Schwefelsäurefabrikanten verwenden, ist, nach vielen Analysen des Verfassers, viel reiner als

obiges Muster. In der That garantiren die Verkäufer in England mindestens ein Maximum von 5 Procent „Refraction“, das heißt Gesammtgehalt aller fremden Bestandtheile, inclusive Wasser; häufig aber 4, und selbst $3^1/_2$ Procent Refraction. In der That würde ein englischer Schwefelsäurefabrikant einen Salpeter mit über 3 Procent Chloriden, wie der von Wagner analysirte, ganz zurückweisen, weil man mehr als höchstens ein Procent darin für unstatthaft hält; die daraus entstehende Salzsäure giebt natürlich mit der Salpetersäure Chlor und seine Verbindungen mit Stickoxyden, und führt zu einem Verlust an den letzteren. Die durchschnittliche Zusammensetzung des Natronsalpeters „für chemische Fabriken“ dürfte in England sein:

96 Natriumnitrat (incl. Nitrit, Jodat ꝛc.)
0,5 Chloride (berechnet als $NaCl$).
0,75 Sulfate (berechnet als SO_4Na_2).
2,75 Feuchtigkeit.

In den Fabriken bestimmt man den Gehalt des Salpeters meist nur indirect (die „Refraction“). Man trocknet 10 g in einem Porcellanschälchen scharf aus, wägt wieder, löst auf, bestimmt, wenn nöthig, den Lösungsrückstand, verdünnt auf ein bestimmtes Volum, und bestimmt in aliquoten Theilen der Lösung Chlor und Schwefelsäure auf bekannte Weise. Natürlich kann man auch den Salpetersäuregehalt direkt nach einer der auf S. 48 ff. beschriebenen Methoden bestimmen.

Beim Ausschütten des Chilisalpeters aus den Säcken bleibt immer ein nicht unbedeutendes Quantum des ja immer feuchten Salzes an den letzteren hängen, was nicht nur Verlust verursacht, sondern auch die Säcke unbrauchbar und zugleich höchst feuergefährlich macht. Man thut daher gut, die Säcke mit heißem Wasser auszulaugen und dann zu trocknen; die Lösung dampft man auf ein kleines Volum ein und läßt krystallisiren. In der Mutterlauge bleiben immer sehr viel Chloride, was dafür spricht, daß die Zerfließlichkeit des Natronsalpeters nicht ihm selbst, sondern dem beigemengten Magnesium- oder Calciumchlorid zukommt, da gerade nur das feuchteste Salz an den Säcken hängen bleiben wird.

5. Salpetersäure

wird in der Technik noch immer genau nach denselben Methoden dargestellt, wie sie in Schwarzenberg's Chemischen Producten aus unorganischen Materialien, S. 281 bis 310, ausführlich beschrieben worden sind, und wäre nur noch sehr Weniges hinzuzufügen. An vielen Orten (nach Göbel, Dingl. pol. Journ. CCXX, 239 überall, was durchaus nicht richtig ist), werden die bei Schwarzenberg, S. 299 abgebildeten Retorten angewendet. Die vorderen und hinteren Deckel der Retorten kann man durch schlechte Wärmeleiter (Steinplatten) so ziemlich vor Abkühlung schützen, da der hintere überhaupt gar nicht herausgenommen zu werden braucht, und der vordere ebenfalls an seiner Stelle bleiben kann, wenn in ihm ein kleines Mannloch zum Eintragen des Natronsalpeters, und dicht über dem Boden ein mit eingeschliffenem Eisenstopfen versehenes Auslaufrohr für das am Ende der Operation zurückbleibende flüssige Salzgemenge angebracht ist, genau

wie dies später bei Anwendung von Salpeter hinter den Kilns beschrieben werden wird. Man muß dann natürlich etwas mehr Schwefelsäure bei der Zersetzung verwenden, um einen leichter flüssigen Rückstand zu erhalten. Die Concentration der Schwefelsäure wird gewöhnlich zu 60° Baumé genommen, und man erhält dann in den Vorlagen eine Salpetersäure von 40 bis 42° B.; will man schwächere Säure haben, so bringt man etwas Wasser in die Condensationsgefäße; will man stärkere, so muß man stärkere Schwefelsäure anwenden; doch kommt dies für die Schwefelsäurefabrikation nicht vor. Die allerstärkste rauchende Säure von 50° B. kann nur aus getrocknetem Chilisalpeter und englischer Schwefelsäure erhalten werden.

Der bei der Zersetzung des Natronsalpeters angewendete Ueberschuß von Schwefelsäure ist nicht verloren, da der Rückstand in den Sodafabriken immer als Zusatz bei der Zersetzung des Kochsalzes mit Schwefelsäure angewendet wird, und man so viel Schwefelsäure erspart, als er primäres Natriumsulfat (SO_4HNa) enthält.

Die Cylinder werden öfters in der Art gegossen, daß man ihre obere Hälfte durch Ausmauern mit säurefesten Steinen gegen den Angriff der Säure schützen kann (Fig. 9); dies schadet aber nach Manchen eher mehr, als daß es nützt, denn wenn nur der obere Theil der Retorte recht heiß wird, so daß sich durchaus keine Säure daran condensiren kann, so wird er von den Dämpfen gar nicht angegriffen.

An manchen Orten hat man große, gußeiserne halbcylindrische Tröge mit breiten Flanschen und senkrecht aufstehendem Rande, um ein Gewölbe darüber spannen oder eine Steinplatte darauf legen zu können.

Neuerdings kommt man wieder vielfach auf die bei Schwarzenberg S. 303 abgebildeten Kessel zurück, welche ganz im Feuer stehen und bei denen bedeutend an Brennmaterial gespart wird. Man richtet sie manchmal mit einem Ablaufrohr für das rückständige Bisulfat ein; meist wird jedoch das letztere noch im flüssigen Zustande nach Oeffnung des Apparates mit Kellen herausgeschöpft.

In dem Condensationsapparate für Salpetersäure sind einige kleine, aber nicht unwichtige Verbesserungen angebracht worden. Statt die Säuredämpfe direct in die erste Vorlage (Bombonne) streichen zu lassen, was selbst bei

Fig. 9.

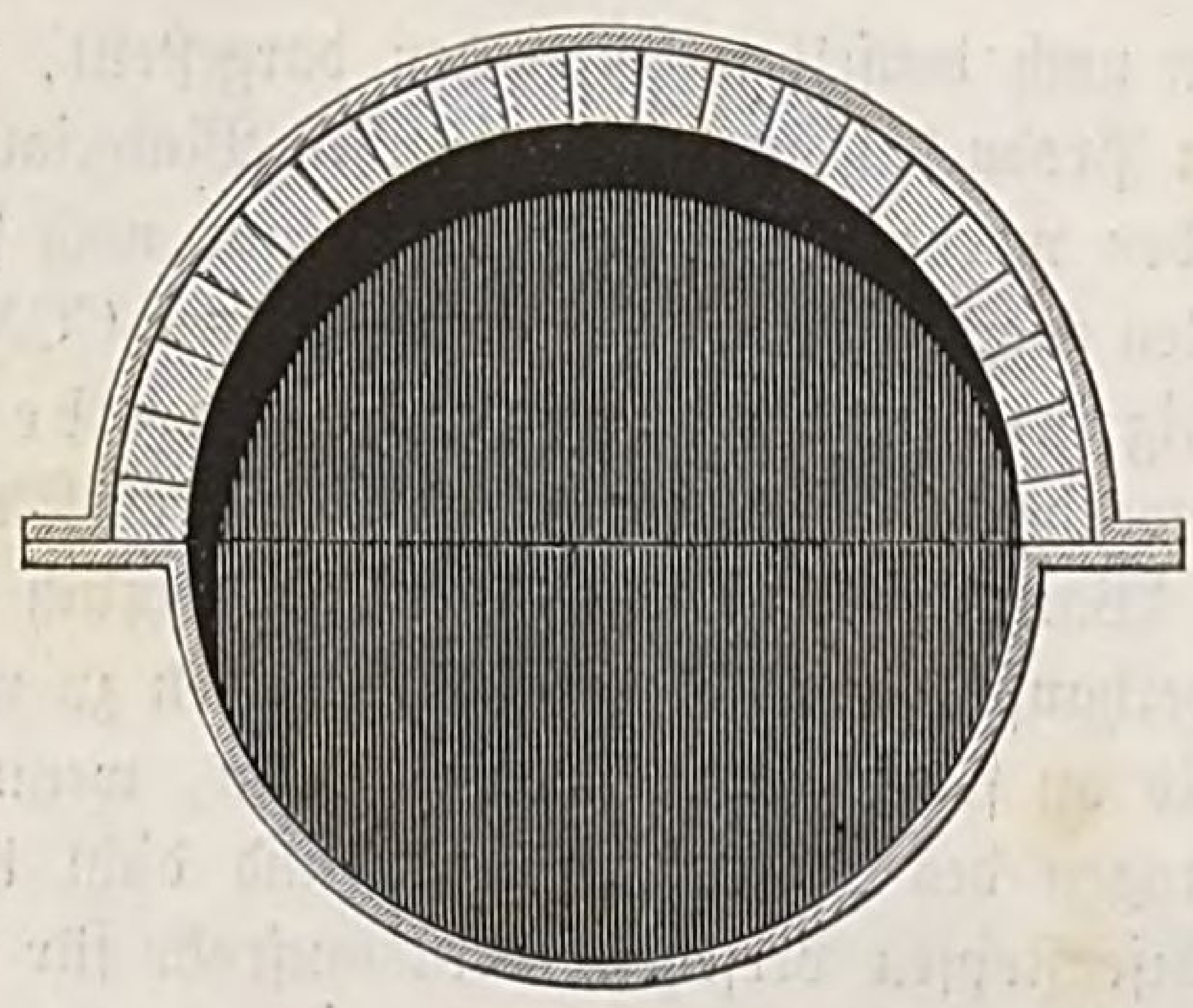


Fig. 10.



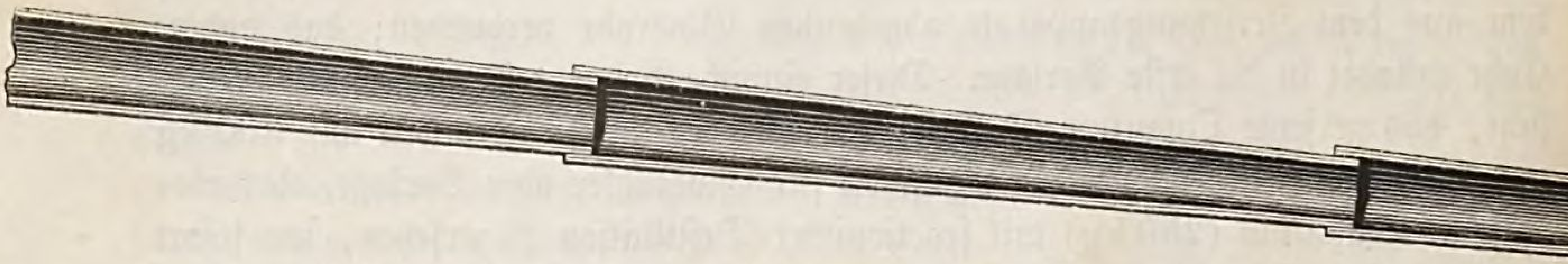
den besten Vorlagen wegen des raschen Temperaturwechsels häufigen Bruch verursacht, namentlich bei forcirter Arbeit, läßt man die Dämpfe neuerdings häufig auf verschiedene Weise abkühlen, ehe sie in die Vorlage treten. In England wendet man dazu mit Wasser gekühlte Steingutschlangen von der Form Fig. 10 an, welche man dort, aus den Fabriken von Doulton und Watts in Lambeth und anderen, in vorzüglicher Qualität und gegen Temperaturwechsel sehr wenig empfindlich, beziehen kann, die aber ziemlich theuer sind.

Sehr gut bewährt hat sich eine Vorrichtung von Göbel (Dingl. pol. Journ. CCXX, 241), welche sich außerdem durch sehr große Billigkeit auszeichnet, nämlich ein gerades, an beiden Enden entsprechend gebogenes Glasrohr, welches in fortwährend erneuertem Wasser liegt; man soll dabei auf 1000 kg Salpeter 4500 kg Kühlwasser erfordern. Das eine Ende des Glasrohres ist lose mit dem aus dem Zersetzungsapparate abgehenden Glasrohr verbunden; das andere Ende mündet in die erste Vorlage. Dieser einfache Apparat hat es erstens ermöglicht, das zersetzte Quantum Salpeter von 250 kg in 36 Stunden auf 300 kg zu erhöhen, ohne irgend welchen Nachtheil für Glaskühler oder Vorlage, oder aber dasselbe Quantum (250 kg) mit fractionirter Destillation zu zersetzen, um sofort in der ersten Operation farblose Säure zu bekommen (vermittelst eines Wechselhahnes, Wagner's Jahresber. f. 1861, S. 185, und Schwarzenberg a. a. O. S. 307). Zweitens konnten die Vorlagen um zwei Drittel der Anzahl (von 9 auf 3) vermindert werden, da die meiste Säure schon in dem Glaskühler condensirt wird und sich in der ersten Vorlage sammelt, worin man dann, als neuen Vortheil, mit größter Leichtigkeit eine sehr concentrirte Säure erhalten kann; z. B. in der ersten Vorlage 140 kg von 1,53 Vol.-Gewicht, 55 kg von 1,49 Vol.-Gewicht, und in den übrigen Vorlagen Säure von 1,32. Dabei springen Jahre lang keine Vorlagen, und auch das Glasrohr muß nur etwa alle 6 Monate erneuert werden, im Maximum 6 mal per Jahr à 4,80 Mark = 28,80 Mark, während früher per Monat und Apparat im Minimum fünf Vorlagen brachen, also im Jahre 60 Vorlagen à 20 Mark = 1200 Mark (Göbel's Minimum für Vorlagenbruch ist sehr viel höher gegriffen als andere Fabriken es erfahren). Endlich erhält man nach Göbel bei dem früheren Betriebe pro 100 kg reinem Natriumnitrat eine Ausbeute von 125,3 kg Salpetersäure von 1,33 specif. Gewicht, dagegen bei denjenigen mit Kühlrohr 132,1 kg, also eine Mehrproduction von 6,8 Salpetersäure = 4,75 Procent des Ganzen. Dem gegenüber stehen nur die Kosten für Hebung des Kühlwassers, welche local verschieden sind, aber doch nie sehr bedeutend sein können.

Noch viel einfacher und billiger, freilich auch keinesfalls so wirksam als Göbel's Kühler, ist die Einschaltung von Glasröhren mit Luftkühlung zwischen Retorten und Vorlagen. Man erspart dann nicht nur das Kühlwasser, sondern kann auch mehrere einzelne Glasröhren anwenden, welche etwas conisch zulaufen und einfach ineinander gesteckt werden (Fig. 11 a. f. S.); nur muß man dem ganzen Systeme so viel Fall geben, daß die condensirte Säure nicht in den Röhren stehen bleiben und durch die Fugen zurücktreten kann. Bei einer Länge von 3 bis 4 Meter (je länger desto besser) ist die Kühlung durch die Luft allein schon sehr wirksam.

Man findet ferner (wie es auch Göbel a. a. O. S. 243 angiebt) öfters eine Vorrichtung, um die aus der letzten Vorlage austretenden Gase noch mit Sicherheit aller nicht condensirten, aber noch nützlich verwendbaren, Stickstoffverbindungen zu berauben, ehe sie in das Kamin treten. Es ist dies ein kleiner Gay-Lussac'scher Absorptionsthurm (siehe 10. Capitel), bestehend aus über einander gesetzten Thonröhren, gefüllt mit Kokes, und continuirlich mit Schwefelsäure von 60° oder 62° B. gespeist; die Gase treten unten ein und oben aus, und geben dabei sämmtliche salpetrige und Untersalpetersäure an die Schwefelsäure ab, welche unten als mehr oder weniger reiche „Nitrose" anlangt und als solche in

Fig. 11.



der Schwefelsäurefabrikation verwendet werden kann. Pro 1000 kg Salpeter verbraucht man 180 bis 200 kg Schwefelsäure, und erhält darin, je nach dem Chlorgehalt des Salpeters, Stickstoffverbindungen entsprechend 3 bis 5 Procent Salpetersäure von 1,33 specif. Gewicht.

Man kann auch (namentlich empfiehlt sich dies mehr für Salpetersäurefabriken, welche nicht in Verbindung mit einer Schwefelsäurefabrik stehen) den Kokesthurm, anstatt mit Schwefelsäure, nur mit Wasser speisen. Wenn man dafür sorgt, daß immer überschüssige Luft vorhanden ist, wird nicht nur der letzte Rest von Salpetersäure condensirt, sondern auch die Untersalpetersäure in Salpetersäure umgewandelt und so gleichfalls gewonnen. Man benutzt ja dieselbe Reaction schon in mehreren anderen Fällen, um die früher als unnütz verloren gegebenen niederen Säuren des Stickstoffs wieder in Salpetersäure umzuwandeln. Ganz so vollständig wie die Absorption durch starke Schwefelsäure wirkt dieses Verfahren freilich wohl nicht, und etwas Untersalpetersäure u. s. w. wird immer verloren gehen. Darum haben wohl auch die Vorschläge von R. Wagner (Glühen von Salpeter mit Thonerde), Walz (Erhitzen von Salpeter mit Calciumcarbonat und Dampf in Retorten), Kuhlmann (Erhitzen von Salpeter mit Manganchlorür unter Bildung von Mangansuperoxyd, Kochsalz und Untersalpetersäure) u. a. m. sich in der Technik nicht einbürgern können.

Das sogenannte Raffiniren der Salpetersäure besteht bekanntlich nur in dem Austreiben der Untersalpetersäure, so daß schließlich eine ganz farblose Säure erhalten wird. Es geschah früher stets durch anhaltendes Erwärmen im Wasserbade, und war eine sehr langwierige und ziemlich kostspielige Operation.

Diese Operation wird bedeutend vereinfacht, wenn man in die ganz schwach erwärmte Säure einen Luftstrom einbläst, wodurch sie in verhältnißmäßig sehr

kurzer Zeit entfärbt wird; die Luft mit den in ihr fortgeführten Gasen wird durch einen kleinen mit Wasser gespeisten Kokesthurm geleitet, in welchem sich eine verdünnte Salpetersäure condensirt. Man soll jedoch hierbei ein wenig Salpetersäure verlieren. Für die Schwefelsäurefabrikation wird selbstredend ein solches Raffiniren nicht erfordert.

Um das Nachschlagen in Schwarzenberg's Werk oder sonst zu ersparen, sei hier die Tabelle über den Gehalt der Salpetersäure nach Kolb wiederholt (Bull. Soc. ind. Mulh. 1866, XXXVI, p. 412; Dingl. Journ. CLXXXII, S. 233; Wagner's Jahresb. f. 1866, XII, S. 172).

Grad nach Baumé	Volum-Gewicht	100 Theile enthalten bei 0°		100 Theile enthalten bei 15°	
		NO_3H	N_2O_5	NO_3H	N_2O_5
0	1,000	0,0	0,0	0,2	0,1
1	1,007	1,1	0,9	1,5	1,3
2	1,014	1,2	1,9	2,6	2,2
3	1,022	3,4	2,9	4,0	3,4
4	1,029	4,5	3,9	5,1	4,4
5	1,036	5,5	4,7	6,3	5,4
6	1,044	6,7	5,7	7,6	6,5
7	1,052	8,0	6,9	9,0	7,7
8	1,060	9,2	7,9	10,2	8,7
9	1,067	10,2	8,7	11,4	9,8
10	1,075	11,4	9,8	12,7	10,9
11	1,083	12,6	10,8	14,0	12,0
12	1,091	13,8	11,8	15,3	13,1
13	1,100	15,2	13,0	16,8	14,4
14	1,108	16,4	14,0	18,0	15,4
15	1,116	17,6	15,1	19,4	16,6
16	1,125	18,9	16,2	20,8	17,8
17	1,134	20,2	17,3	22,2	19,0
18	1,143	21,6	18,5	23,6	20,2
19	1,152	22,9	19,6	24,9	21,3
20	1,161	24,2	20,7	26,3	22,5
21	1,171	25,7	22,0	27,8	23,8
22	1,180	27,0	23,1	29,2	25,0
23	1,190	28,5	24,4	30,7	26,3
24	1,199	29,8	25,5	32,1	27,5
25	1,210	31,4	26,9	33,8	28,9
26	1,221	33,1	28,4	35,5	30,4

Grad nach Baumé	Volum-Gewicht	100 Theile enthalten bei 0°		100 Theile enthalten bei 15°	
		NO_3H	N_2O_5	NO_3H	N_2O_5
27	1,231	34,6	29,7	37,0	31,7
28	1,242	36,2	31,0	38,6	33,1
29	1,252	37,7	32,3	40,2	34,5
30	1,261	39,1	33,5	41,5	35,6
31	1,275	41,1	35,2	43,5	37,3
32	1,286	42,6	36,5	45,0	38,6
33	1,298	44,4	38,0	47,1	40,4
34	1,309	46,1	39,5	48,6	41,7
35	1,321	48,0	41,1	50,7	43,5
36	1,334	50,0	42,9	52,9	45,3
37	1,346	51,9	44,5	55,0	47,1
38	1,359	54,0	46,3	57,3	49,1
39	1,372	56,2	48,2	59,6	51,1
40	1,384	58,4	50,0	61,7	52,9
41	1,398	60,8	52,1	64,5	55,3
42	1,412	63,2	54,2	67,5	57,9
43	1,426	66,2	56,7	70,6	60,5
44	1,440	69,0	59,1	74,4	63,8
45	1,454	72,2	61,9	78,4	67,2
46	1,470	76,1	65,2	83,0	71,1
47	1,485	80,2	68,7	87,1	74,7
48	1,501	84,5	72,4	92,6	79,4
49	1,516	88,4	75,8	96,0	82,3
49,5	1,524	90,5	77,6	98,0	84,0
49,9	1,530	92,2	79,0	100,0	85,71
50,0	1,532	92,7	79,5		
50,5	1,541	95,0	81,4		
51,0	1,549	97,3	83,4		
51,5	1,559	100,0	85,71		

Es folge noch Göbel's Tabelle (Dingl. Journ. CCXX, S. 244) über die Zunahme des Volumgewichtes wärmerer Salpetersäure beim Erkalten auf 15°.

Temperatur Grade C.	Zunahme beim Erkalten auf 15° Baumé	Temperatur Grade C.	Zunahme beim Erkalten auf 15° Baumé	Temperatur Grade C.	Zunahme beim Erkalten auf 15° Baumé
45,0	3,65	35,0	2,10	25,0	0,90
44,5	3,56	34,5	1,98	24,5	0,80
44,0	3,48	34,0	1,92	24,0	0,76
43,5	3,40	33,5	1,85	23,5	0,72
43,0	3,32	33,0	1,79	23,0	0,67
42,5	3,23	32,5	1,73	22,5	0,63
42,0	3,15	32,0	1,67	22,0	0,59
41,5	3,08	31,5	1,62	21,5	0,55
41,0	3,00	31,0	1,56	21,0	0,52
40,5	2,92	30,5	1,50	20,5	0,48
40,0	2,85	30,0	1,45	20,0	0,45
39,5	2,73	29,5	1,34	19,5	0,36
39,0	2,65	29,0	1,29	19,0	0,33
38,5	2,58	28,5	1,23	18,5	0,29
38,0	2,50	28,0	1,18	18,0	0,25
37,5	2,43	27,5	1,13	17,5	0,20
37,0	2,36	27,0	1,08	17,0	0,13
36,5	2,29	26,5	1,03	16,5	0,07
36,0	2,23	26,0	0,99	16,0	0,05
35,5	2,16	25,5	0,94	15,5	0,02

Abgesehen von der besonders zu diesem Zwecke dargestellten Salpetersäure wird in der Schwefelsäurefabrikation neuerdings in ziemlich großer Menge auch die Mischung von Salpetersäure mit viel starker Schwefelsäure benutzt, welche in den Anilinfabriken bei der Darstellung des Nitrobenzols und in den Dynamitfabriken bei derjenigen des Nitroglycerins und in anderen analogen Fällen als Abfallproduct erhalten wird. Nur muß man selbstredend, namentlich bei der Säure von Nitroglycerin auf die sorgfältigste Entfernung aller Oeltröpfchen halten. Man kann diese Säuren im Gloverthurm oder in der Kochtrommel 2c. (s. 10. Cap.) anwenden.

Fünftes Capitel.

Die Erzeugung der schwefligen Säure aus Schwefel.

Schon im historischen Theile (S. 64) ist darauf aufmerksam gemacht worden, daß ein wichtiger Fortschritt in der Schwefelsäurefabrikation eintrat, als man die periodische Verbrennung von Schwefel innerhalb der Schwefelsäurekammern durch eine continuirliche Arbeit in besonderen, an die Bleikammer angebauten Apparaten vornahm. Dies führte dann dazu, den Verbrennungsofen für den Schwefel vollständig von der Kammer abzulösen, und die in ihm erzeugten Gase durch einen Canal oder Schornstein in die Kammern einströmen zu lassen.

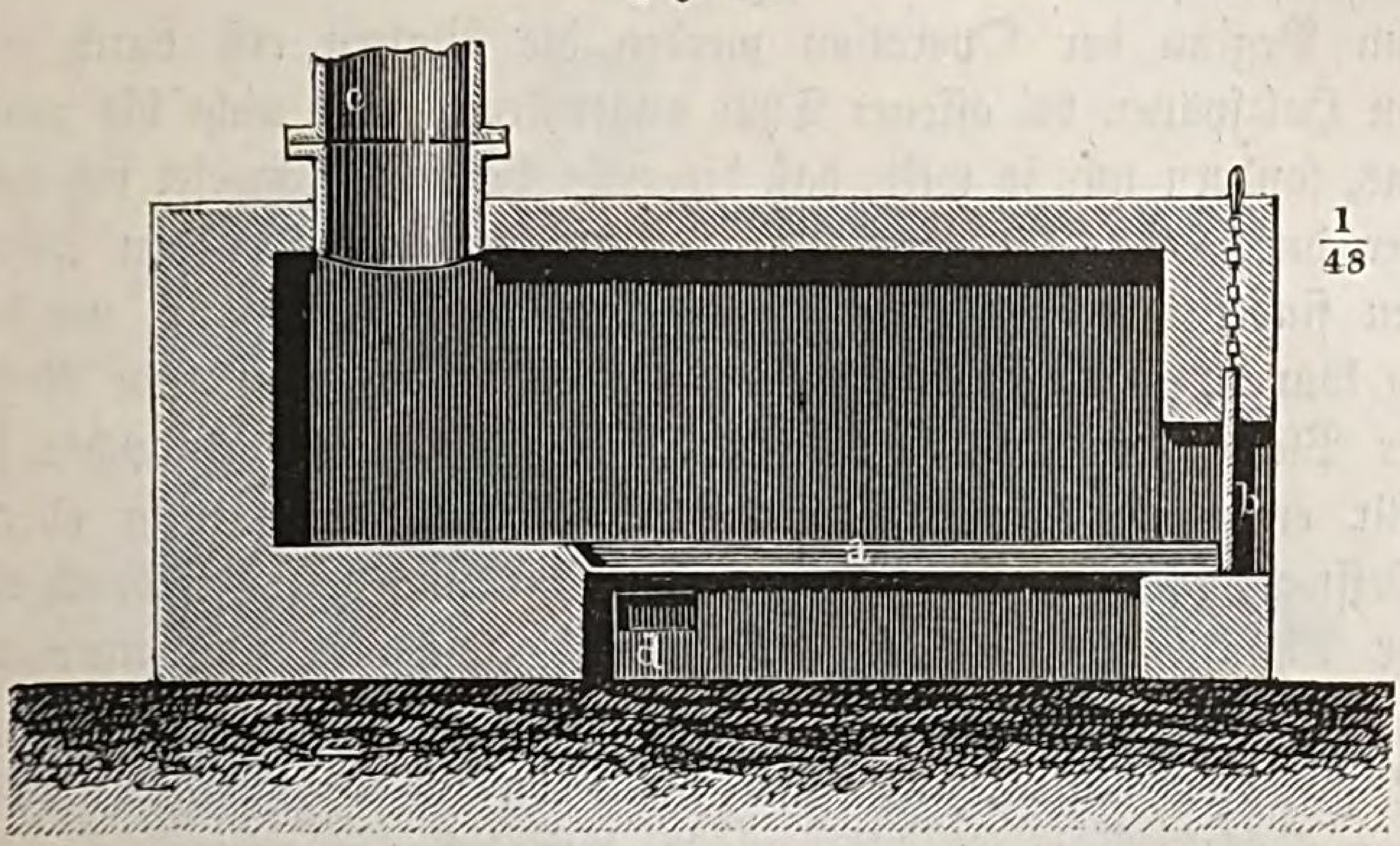
Während bei dem alten periodischen Betriebe nur das in der Kammer jedesmal vorhandene Luft- (resp. Sauerstoff-) Volum zur Geltung kam, und daher nach jeder Verbrennung die Kammer durch Oeffnung der Thür und eines besonderen Ventiles mit frischer Luft versehen werden mußte, selbstredend mit sehr viel Gasverlust und Unannehmlichkeit, wird bei dem continuirlichen Betrieb die nöthige Luft fortwährend durch passende Oeffnungen in dem Verbrennungsofen in dem Maße einströmen, wie die Verbrennungsproducte durch den in dem ganzen Systeme vorhandenen Zug vermittelst des Verbindungscanales in die Kammer abgesogen werden. Die Continuität der Arbeit muß außerdem noch dadurch bewirkt werden, daß mehrere Verbrennungsapparate in Combination angewendet werden, damit immer brennender Schwefel vorhanden sei. Es giebt auch solche Oefen, in welchen der Schwefel continuirlich zugeführt wird, um die selbst bei Combination mehrerer einzelner gewöhnlicher Oefen auftretenden Uebelstände der unregelmäßigen Gasentwickelung, Luftzufuhr u. s. w. zu vermeiden; jedoch sind diese nicht sehr verbreitet.

Die einfachsten Schwefelöfen, wie sie aber in England durchweg in den meisten Fällen ausgeführt wurden, haben folgende Construction (Fig. 12 bis 14).

Der Ofen besteht aus einem überwölbten Raum von Mauerwerk, Fig. 12, dessen Boden durch eine in Fig. 14 besonders abgebildete gußeiserne Platte *a* gebildet ist. Diese Platte hat an den beiden Längsseiten und der hinteren Schmalseite einen etwas schräg ansteigenden Rand von circa $7^1/_2$ cm Höhe, vorn jedoch nur von $2^1/_2$ cm Höhe, damit man die Asche leichter herausschaffen kann. Sie geht nicht ganz durch den Ofen hindurch, sondern läßt das hintere Drittel desselben frei, um dem sich immer bildenden Schwefeldampfe noch Gelegenheit zu geben, sich mit der überschüssigen Luft zu mischen und zu verbrennen, was übrigens

dadurch selten vollständig genug erreicht wird, um die Sublimation von Schwefel gänzlich zu verhindern. Die letztere ist nicht nur dadurch schädlich, daß der

Fig. 12.



Schwefel verloren geht, sondern führt auch leicht dahin, daß die Kammersäure trüb wird und sich mit einer feinen Haut überzieht, welche die, für den Kammerproceß höchst nöthige, Berührung zwischen der Bodensäure und den Gasen verhindert. Der Ofen ist ferner mit einer, durch Kette und Gegengewicht beliebig zu stellenden, in einem Rahmen gehenden eisernen Thür *b* und mit einem Abzugsrohr für die Gase *c* versehen. Ein bei *d* sichtbarer Luftcanal unter der Bodenplatte steht mit einem kleinen Schornstein in Verbindung, oder ist auch nur einfach durchgehend gemacht, um die Eisenplatte etwas abzukühlen und die Sublimation von Schwefel möglichst zu hindern. Es sind immer mehrere Oefen dieser Art combinirt; jeder einzelne davon kann, bei einer Größe der Platten von 2,4 m Länge auf 1,2 m Breite in 24 Stunden 250 kg Schwefel verbrennen, welche in sechs Portionen eingetragen

Fig. 13.

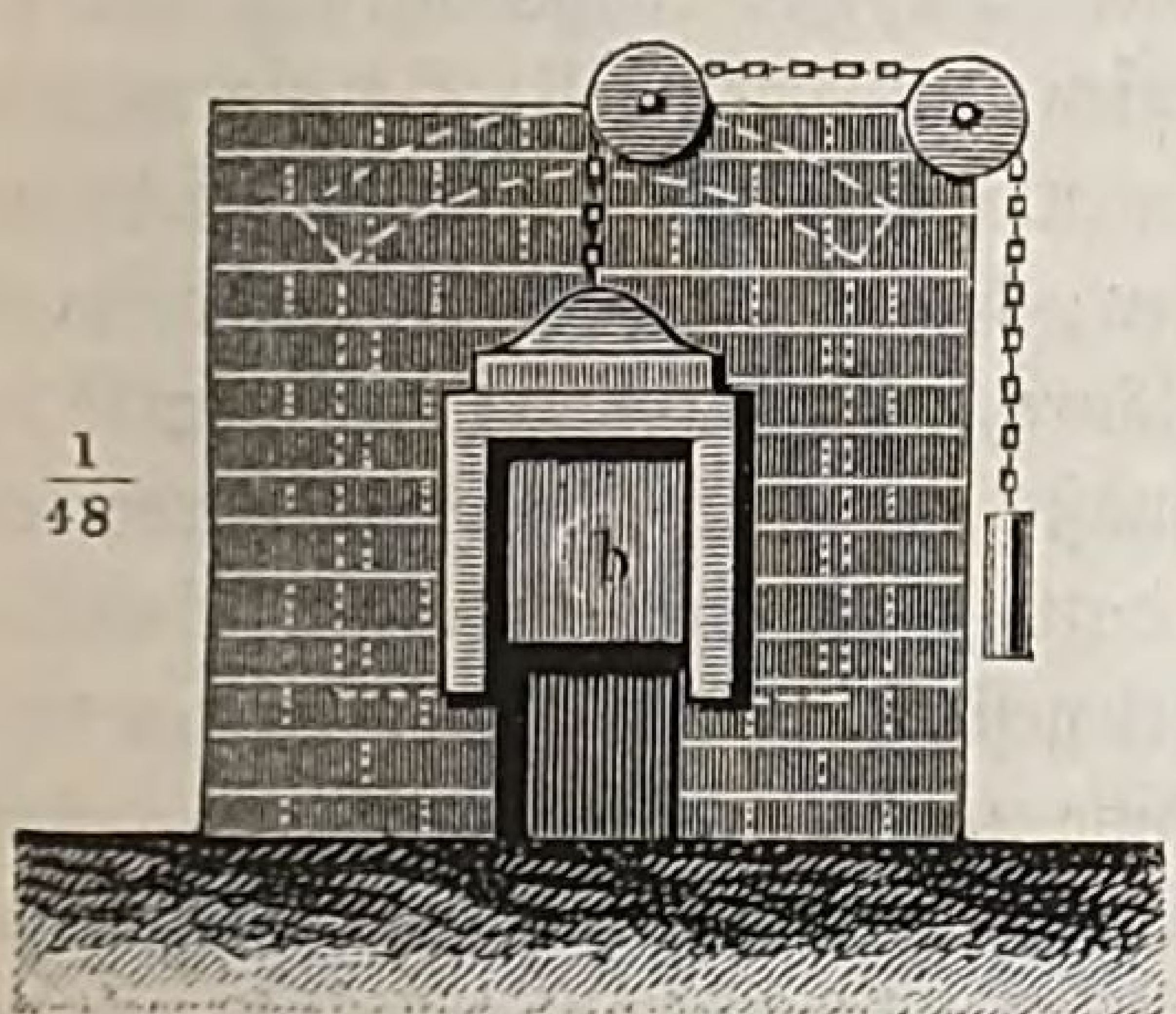


Fig. 14.



werden, also alle vier Stunden je 46,6 kg Schwefel; wenn vier Oefen combinirt sind, so wird alle Stunden ein neuer beschickt. Es sei hier gleich bemerkt, daß man in diesen Oefen gewöhnlich gleichzeitig die Salpetersäure frei macht, indem

man dreibeinige gußeiserne Töpfe mit einem Gemisch von Natronsalpeter und Schwefelsäure vermittelst einer Zange auf die Bodenplatte inmitten des brennenden Schwefels stellt.

Beim Beginn der Operation werden die Platten erst durch ein kleines Feuer von Holzspänen bei offener Thür angewärmt, aber nicht bis zum Glühen des Eisens, sondern nur so weit, daß die erste Portion Schwefel sich darauf von selbst oder durch ein glühendes Eisen leicht entzündet; bei den späteren Beschickungen findet man den Ofen immer hinreichend warm vor, um dieses entbehren zu können. Ganz unnöthig ist eine, bisweilen zu findende Rostfeuerung unter der Platte, die man ja nur beim ersten Anzünden gebrauchen soll, und auch dafür entbehren kann. Der Luftzutritt wird durch mehr oder weniger weites Oeffnen der Thür *b* regulirt und die Stellung derselben durch einen Keil unter der Thür, oder durch Einhaken der Gewichtskette an einen außen im Mauerwerk steckenden Nagel festgehalten. Bei Anfang der Operation, also bei mit Luft gefüllten Kammern, öffnet man den im Abzugsrohr nach denselben befindlichen Schieber nur allmälig, um die Luft besser zu vertreiben.

Die Art der Arbeit ist meist eine ziemlich rohe, und muß man bedenken, daß überhaupt in großen Fabriken, wo man mehr Beaufsichtigung der Arbeit eintreten lassen kann, solche Brenner gar nicht mehr vorkommen. Ehe der Arbeiter die Arbeitsthür aufzieht, überzeugt er sich von dem Zustande der Kammern, um danach zu beurtheilen, wie viel Salpeter er gleichzeitig mit dem Schwefel, aber natürlich für sich in den Töpfen, eintragen soll. Häufig wird der Salpeter gar nach dem Augenmaß genommen. Erst wird der Schwefel eingeworfen; dann sofort die Thür herabgelassen; dann auf den Salpeter in den Töpfen eine hinreichende Menge Schwefelsäure, Kammersäure von gerade vorhandener Stärke, immer nur nach Augenmaß, gegossen, die Thür wieder aufgezogen, und die Töpfe vermittelst einer dazu construirten eisernen Gabel auf den jetzt schon in Brand gerathenen Schwefel gestellt. Die bei der immer weiter fortschreitenden Verbrennung entstehende Hitze treibt die Salpetersäure aus und diese tritt zugleich mit der schwefligen Säure in die Kammern.

Wenn die Zeit um ist, wird die Thür wieder gehoben und die Asche mit einer Krücke herausgescharrt, nachdem vorher die Salpetertöpfe herausgehoben worden sind und ihr flüssiger Inhalt sofort, vor dem Erstarren, entleert worden ist. Dann wird von Neuem chargirt u. s. f. Auch in allen später zu beschreibenden Schwefelöfen, mit Ausnahme der continuirlichen, wird in ähnlicher Weise gearbeitet; nur daß die Einführung des Salpeters öfters in etwas weniger roher Weise, oder als flüssige Salpetersäure in den Kammern selbst geschieht.

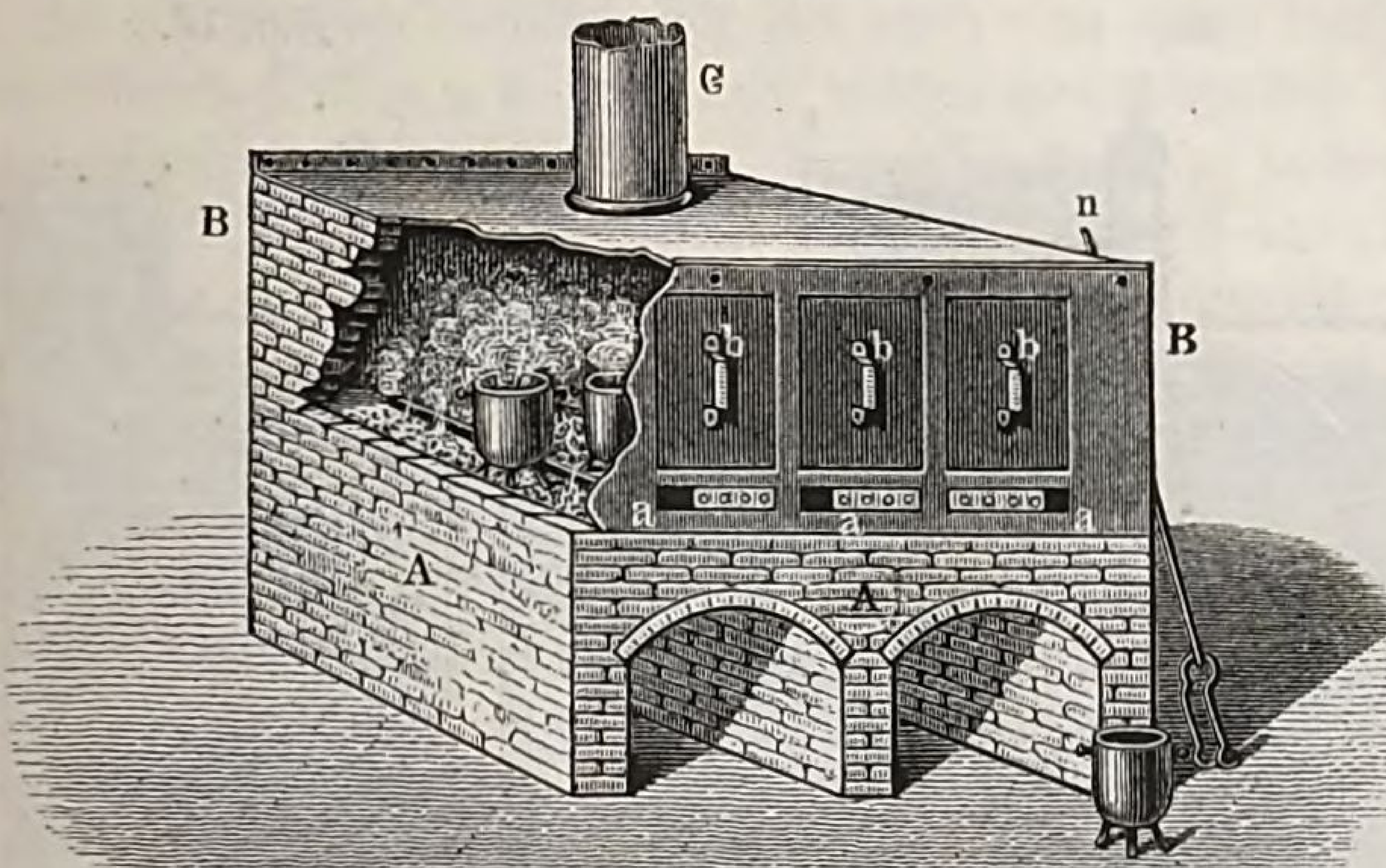
Ein Zeichen, daß der Ofen gut geht, ist es, wenn der Schwefel mit rein blauer Flamme brennt; sowie die Flamme eine braune Färbung annimmt, kann man sehen, daß viel Schwefel sublimirt, und muß dann für Kühlung der Platte durch die darunter befindlichen Züge sorgen.

Ein etwas vollkommenerer Apparat ist in Knapp's chemischer Technologie 3. Aufl. I (2), S. 300 dargestellt, Fig. 15.

AA ist der Unterbau, *B* der Raum zum Verbrennen des Schwefels, *C* das Abführrohr für die Gase. Der von zwei Gewölben durchbrochene Unterbau

trägt eine gußeiserne Platte, welche die ganze Ofensohle bedeckt, und etwas nach vorn geneigt ist. Die Begrenzung des Brennraumes wird an den beiden Lang-

Fig. 15.



seiten durch Mauerwerk, vorn, hinten und oben aber durch Gußeisenplatten gebildet; vorn sind zugleich die Beschickungsthüren *bb* und darunter kleine mit Schiebern versehene Oeffnungen *aa* zum Reguliren des Luftzutrittes angebracht. Die Ofensohle ist den Thüren und Zuglöchern entsprechend durch 75 bis 100 mm hohe Eisenschienen in drei Abtheilungen getheilt, welche abwechselnd bedient werden. Man sieht endlich im Inneren die Töpfe, in welche die Mischung von Salpeter und Schwefelsäure eingegeben wird. Uebrigens sind häufig die Einzelnheiten der Construction sehr verschieden von der Zeichnung; es finden sich Oefen mit mehr oder weniger Arbeitsräumen, mit anderer Luftregulirung, mit Schienen über den Bodenplatten zum Einschieben eines Kastens statt der Töpfe für Salpeter u. s. f. Man darf nur sehr wenig in die Salpetertöpfe hineingeben; sonst läuft man gar zu viel Gefahr, daß sie überschäumen, wobei das Natriumsulfat auf der Bodenplatte große Unannehmlichkeit verursacht. Da, wo man mit Salpetersäure arbeitet, fallen natürlich die Salpetertöpfe ohnehin fort.

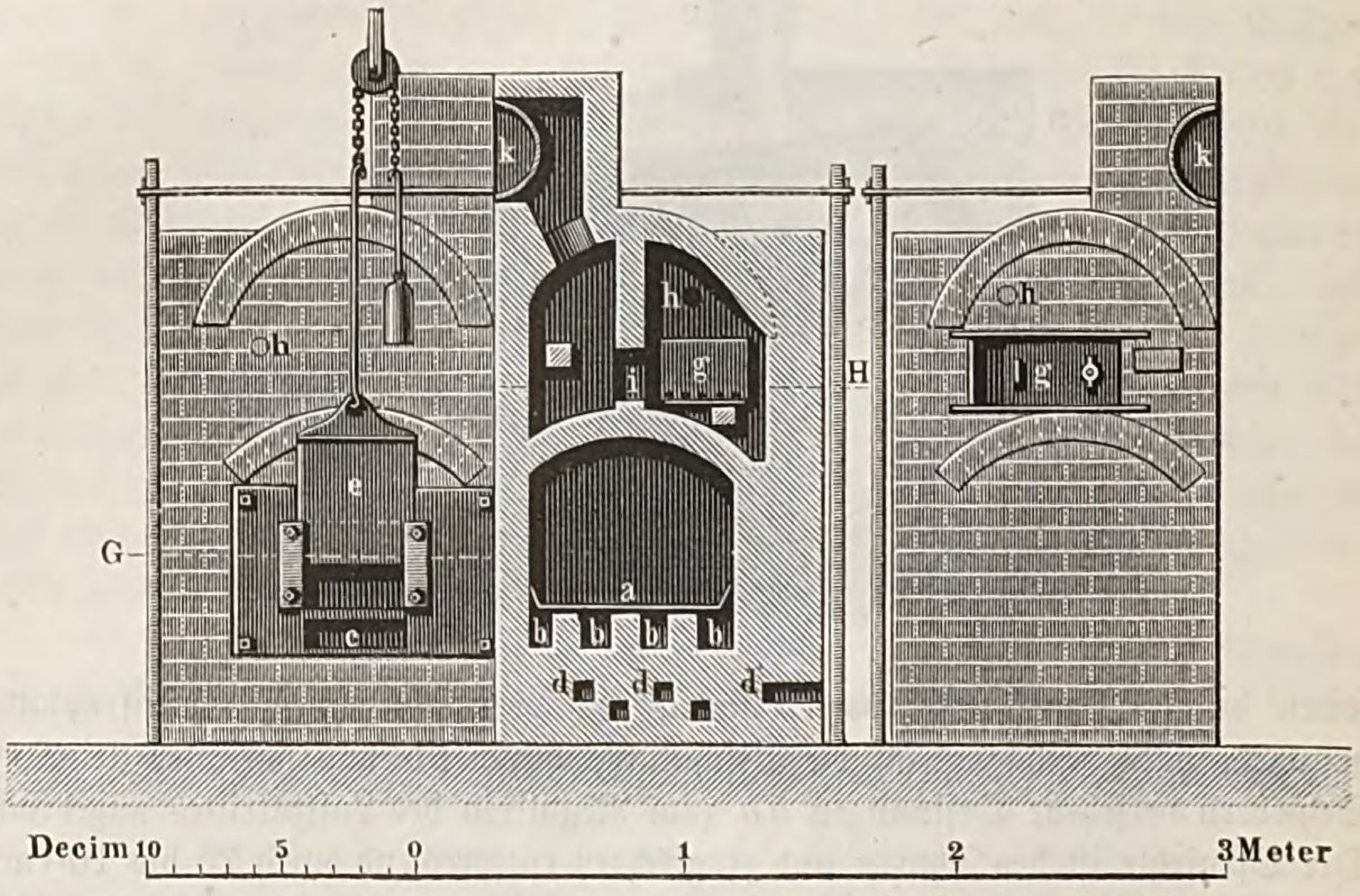
In manchen Fällen hat man sogar die eisernen Wände der Schwefelöfen doppelt gemacht, und dazwischen einen Luftcanal gelassen, so daß man die Temperatur des Ofens in der That ganz genau reguliren konnte; wenn derselbe zu heiß wurde, so konnte man Zug durch die Doppelwand veranlassen, und ihn bald abkühlen; wurde er aber zu kalt, so schloß man den Zug ab, und die Luftschicht diente dann gerade dazu, um die Wärme zusammenzuhalten. Alle solche eisernen Oefen haben aber den Nachtheil, daß sie in kurzer Zeit zu Grunde gehen, und sie sind deshalb von vielen Fabriken wieder abgeschafft worden.

Ein recht guter Schwefelofen, welcher mehrere der oben berührten Uebelstände vermeidet, ist in den Figuren 16 bis 19 (a. f. S.) abgebildet, welche zwei neben einander liegende Oefen darstellen.

Fig. 19 ist ein in zwei verschiedenen Höhen genommener Grundriß, Fig. 18 ein Längsschnitt, Fig. 16 zur Hälfte Vorderansicht, zur Hälfte Querschnitt, Fig. 17 Ansicht von hinten. *a* ist die Bodenplatte von Gußeisen zum Rösten

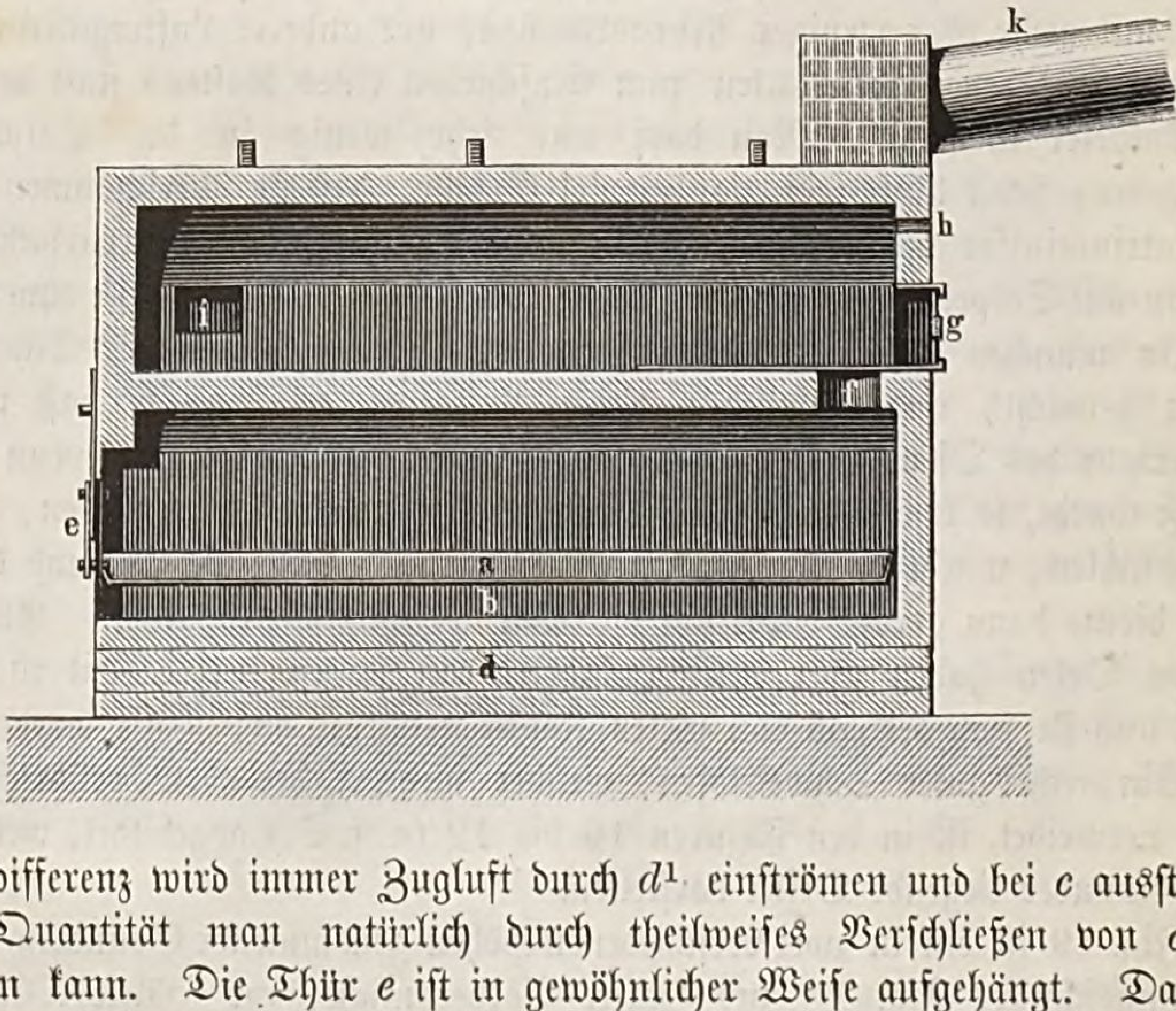
des Schwefels; dieselbe ist auf Pfeilern hohl gelagert, und die dadurch gebildeten Canäle *b b* unter der Platte communiciren durch die Oeffnung *c* mit der äußeren Luft, so daß die Platte von unten gekühlt werden kann. In Communication

Fig. 16. Fig. 17.



damit stehen die etwas tiefer liegenden im Fundament ausgesparten Canäle *d d*, welche schließlich nach außen münden (bei d^1). Wegen der Niveau- und Tem-

Fig. 18.

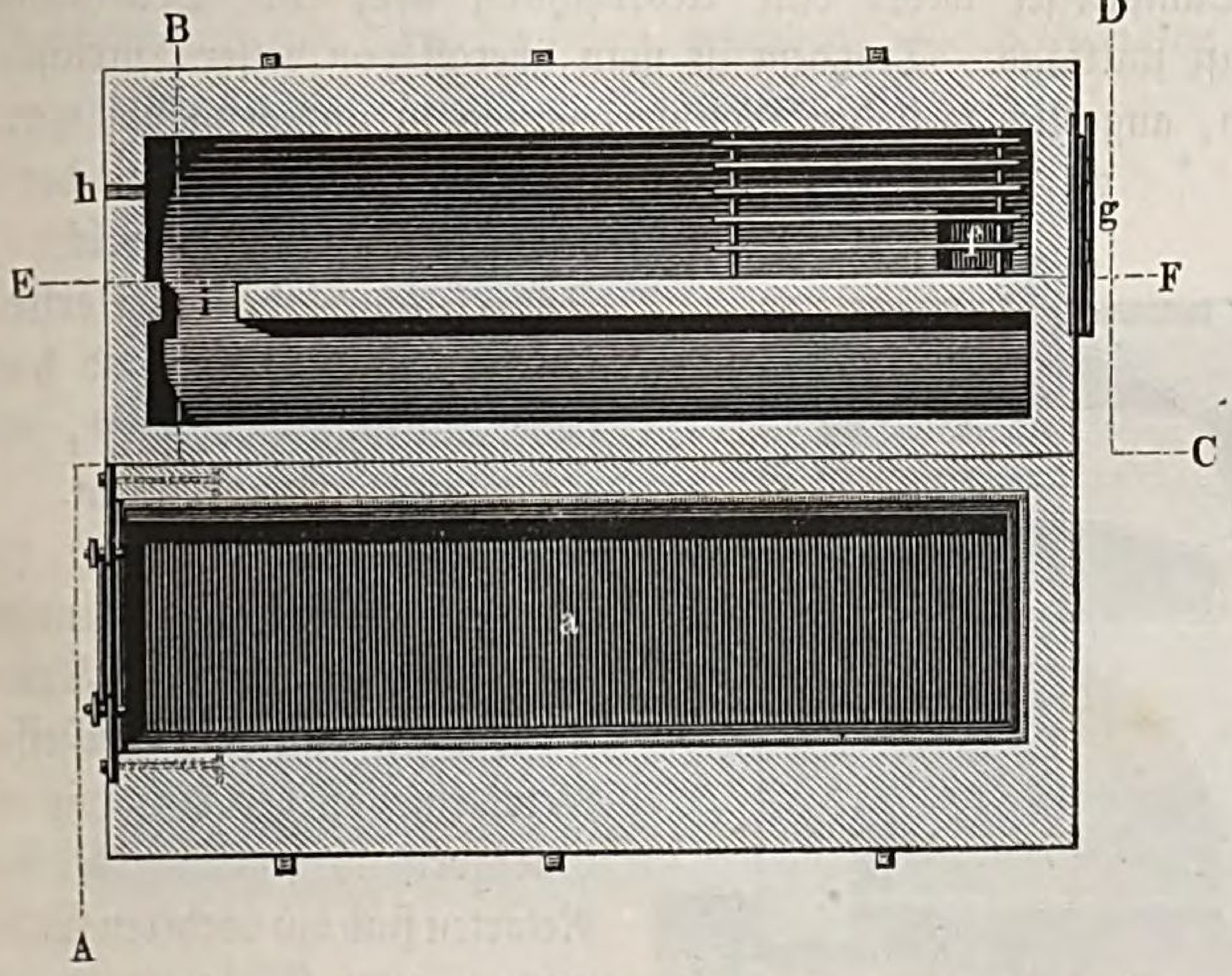


peraturdifferenz wird immer Zugluft durch d^1 einströmen und bei *c* ausströmen, deren Quantität man natürlich durch theilweises Verschließen von *c* leicht reguliren kann. Die Thür *e* ist in gewöhnlicher Weise aufgehängt. Das Gas des Brenners streicht aber nicht sofort nach der Kammer, sondern zunächst

durch die Oeffnung *f* in den oberen durch ein Gewölbe von dem eigentlichen Brenner getrennten Raum. Gerade darüber ist ein Rost angebracht, auf welchen vermittelst der Thür *g* die mit der Salpetermischung beschickten Töpfe geschoben werden. Zu gleicher Zeit befindet sich hier noch eine kleine durch ein eisernes Rohr ausgefütterte Oeffnung *h*, vermittelst welcher man mehr Luft zulassen kann, um etwa sublimirten Schwefel in dem oberen Stockwerk zu verbrennen. Das Gas geht darin erst nach der Vorderseite zurück, kehrt durch das Loch *i* und die zweite Hälfte des oberen Raumes nach hinten zurück, und entweicht dann endlich in das gußeiserne Rohr *k*, welches je zweien Oefen gemeinschaftlich ist; dieselben sind daher in dem oberen Stockwerke nicht identisch, sondern symmetrisch construirt.

Diesen Ofen kann der Verfasser aus längerer Praxis als recht zweckmäßig empfehlen; der etwa doch trotz der Regulirung unter dem Boden der Platte sublimirende Schwefel wird auf dem langen Wege in dem oberen Stockwerk sicher

Fig. 19.

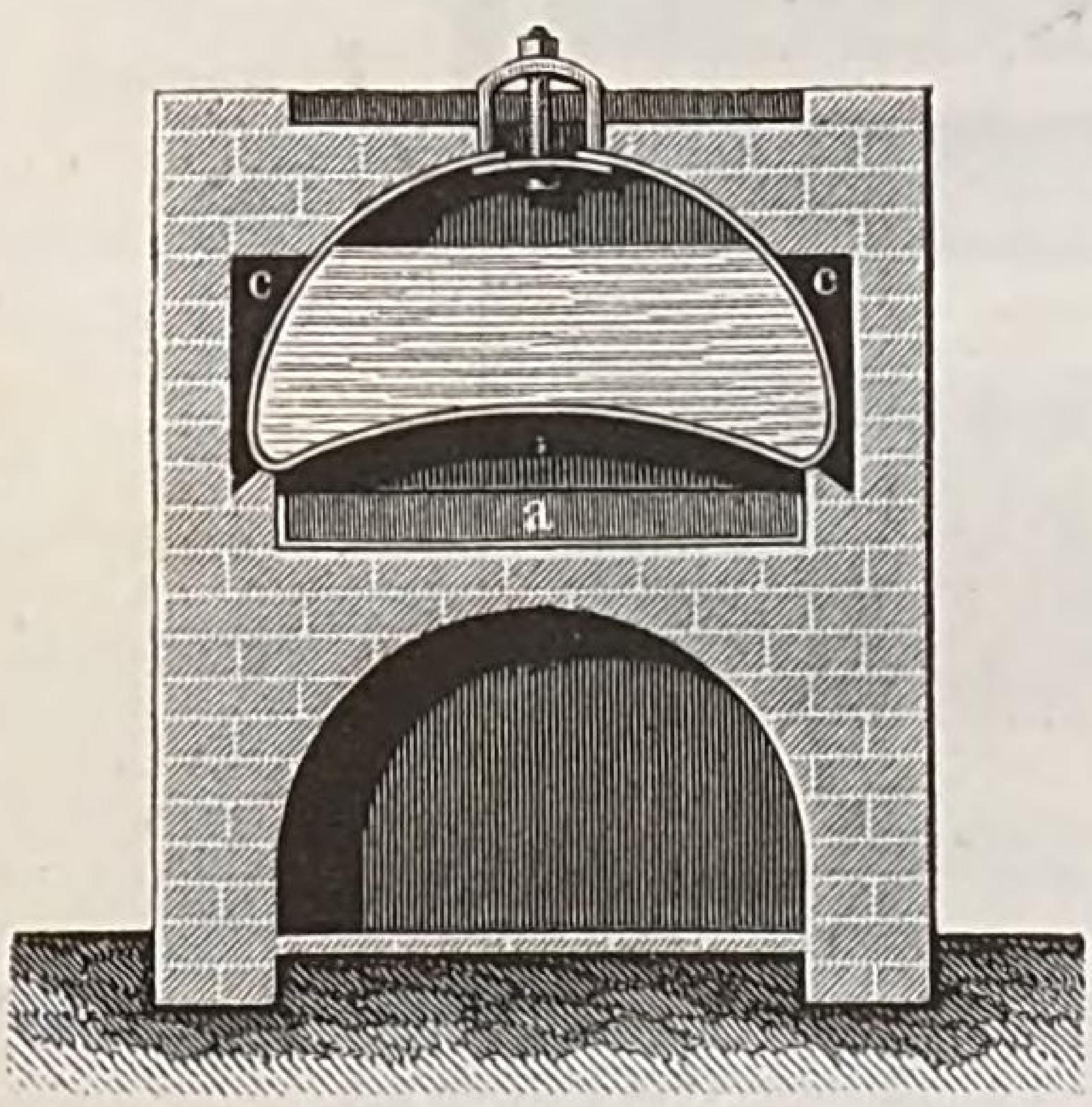


theils verbrannt, theils als solcher abgesetzt, und kann nicht in die Kammern gelangen. Das Ueberschäumen der Töpfe läßt sich hier auch leichter durch einfache Einrichtungen unschädlich machen. Der Ofen hat sehr viel Analogie, in einfacherer Form, mit dem unten zu beschreibenden continuirlichen Ofen von Harrison Blair, eignet sich aber für kleinen Betrieb, was mit dem letzteren nicht der Fall ist. In der That wurde beim wirklichen Betriebe die Arbeitsthür bis auf einen ganz kleinen Ritz geschlossen, und die Hauptmenge der Luft durch das Rohr *h* eingelassen, dessen Oeffnung nach Bedürfniß verengert oder erweitert wurde. Es arbeiteten vier Oefen zusammen, und wurden alle halbe Stunden je 25 kg Schwefel eingetragen; es kam also jeder Ofen alle zwei Stunden an die Reihe.

Um den allen Schwefelbrennern gemeinschaftlichen Uebelstand, nämlich die zu hohe Temperatur, welche zur Sublimation von Schwefel führt, und welche

man manchmal auch durch Netzen desselben mit Wasser zu beseitigen sucht, auf anderem Wege unschädlich zu machen und sogar nützlich zu verwenden, hat man auf der Decke des Schwefelofens feuchte Materialien getrocknet, oder aber ihr die Form einer Pfanne gegeben, in der man z. B. Wasser für den Dampfkessel oder andere Zwecke vorwärmte. Man ist sogar an einzelnen Orten weiter gegangen, und hat dem Schwefelofen einen eigenthümlich geformten, gußeisernen Dampfkessel zur Decke gegeben, wie in Fig. 20. Die auf der Schwefelplatte *a* entstehenden Dämpfe von schwefliger Säure erhitzten zunächst den Boden des Dampfkessels, und circulirten dann durch die Canäle *cc* um dessen Seiten, um schließlich in das Ableitungsrohr nach den Kammern zu gehen. Dabei soll man nicht nur viel Brennstoff erspart haben, sondern die Kessel sollen auch sehr wenig gelitten haben, so daß man sie in den Kuhlmann'schen Fabriken nur alle sieben Jahre umzudrehen brauchte, d. h. das vordere Ende nach hinten. Es ist dies nicht im Widerspruch mit der vorhin berührten Thatsache, daß die eisernen Wände der Oefen sich nicht gut halten, weil bei dem Dampfkessel weder eine Ueberhitzung noch eine Berührung mit der äußeren Luft stattfand. Trotzdem ist man überall von dieser Einrichtung wieder abgegangen, angeblich weil die Dampferzeugung zu unregelmäßig war und man sich doch nicht darauf mit der Sicherheit verlassen konnte, welche bei der Schwefelsäurefabrikation erstes Bedürfniß ist. Auch in England hat man dieselbe Einrichtung versucht, aber überall als unpraktisch aufgegeben.

Fig. 20.



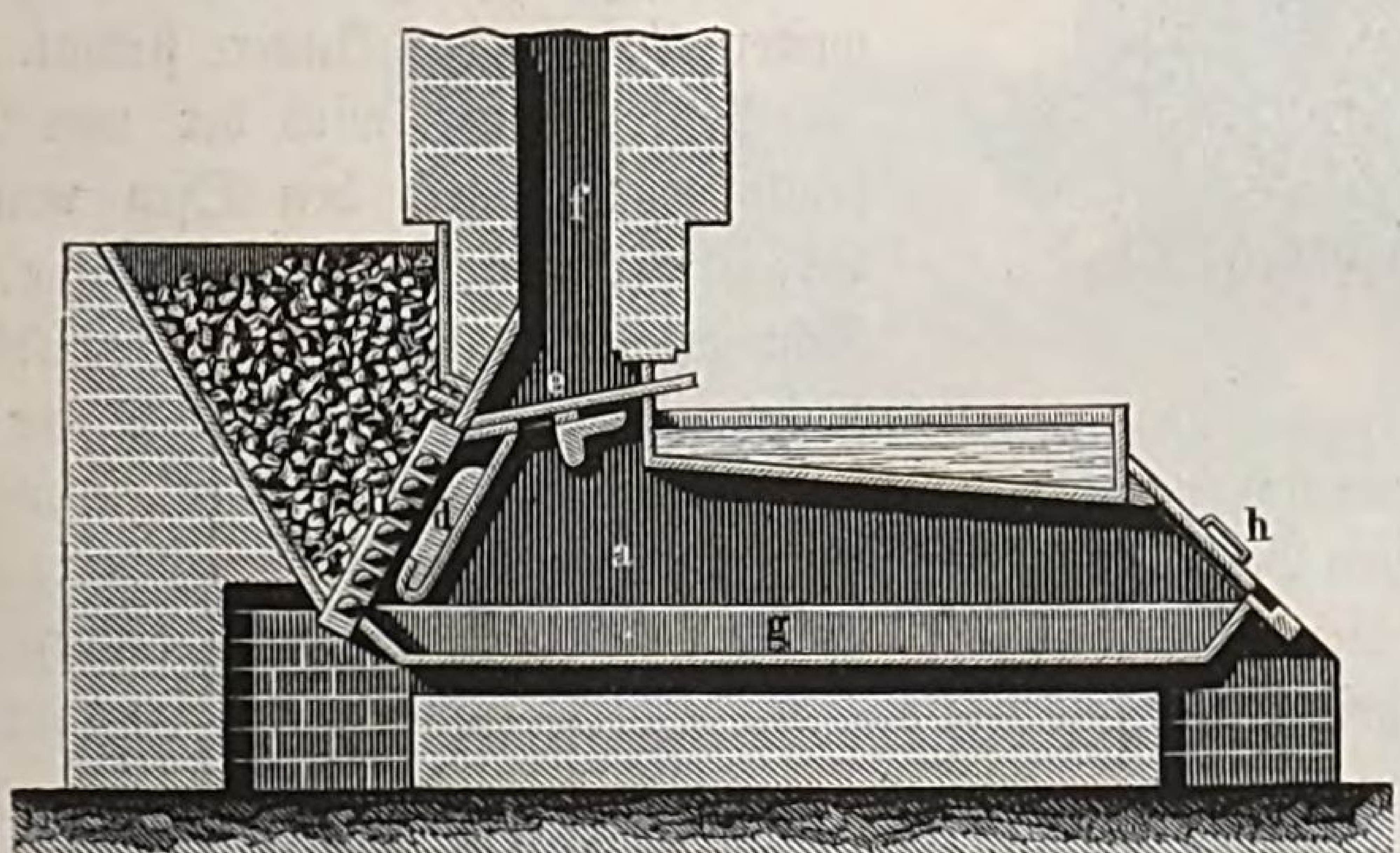
Wirksamer soll eine später von Kuhlmann getroffene Einrichtung sein. Er construirte für jedes Kammersystem einen Ofen mit vier gußeisernen ⌓-Retorten, von der Art, wie sie in den Gasfabriken gebräuchlich sind. Die Retorten sind am vorderen Ende mit Oeffnungen zum Eintragen des Schwefels und mit Zuglöchern, am hinteren Ende mit Röhren zur Ableitung der Gase versehen. Der Schwefel brennt auf dem flachen Boden, während die Gase am hinteren Ende der Retorten durch lange Röhren nicht in die Kammern, sondern, wie gewöhnlich, erst in einen gemeinschaftlichen weiten Raum, eine Art Vorkammer, abziehen. Auf diesem Wege, und in dem weiten Raume, worin die Gase sich langsam bewegen, haben sie Zeit, sich nicht nur hinreichend zu kühlen, sondern sich auch zu reinigen, indem sie sublimirten Schwefel absetzen.

Sämmtliche beschriebene Schwefelöfen sind nach dem periodischen Systeme angelegt, und würden, wenn nicht immer eine Zahl davon zusammenarbeiteten, einen sehr ungleichmäßigen Gasstrom ergeben. Da man natürlich den Schwefel so viel wie möglich ausbrennen lassen muß, so giebt der Ofen im späteren Stadium, und namentlich gerade vor seiner Neubeschickung, sehr wenig schweflige

Säure aus, während man doch den Luftzutritt nicht gerade so reguliren kann, daß auch genau um so viel weniger Luft hineingeführt wird, als weniger Schwefel verbrennt. Wenn nun endlich die Thür aufgemacht wird, um frisch zu chargiren, so strömt ein ganz großes Luftquantum in den Ofen und weiter in die Kammer, ohne irgend welche schweflige Säure mit sich zu führen. Diese im Kammerbetriebe äußerst schädliche Unregelmäßigkeit wird freilich eben zum großen Theile dadurch ausgeglichen, daß immer mehrere Oefen (drei, vier, fünf und mehr) in der Weise zusammenarbeiten, daß sie abwechselnd beschickt werden, z. B. bei vierstündiger Schicht und vier Oefen je einer derselben alle Stunde daran kommt, also gerade dann am wenigsten Gas ausgiebt, wenn seine Nachbarn im vollen Brennen sind. Man hat indessen mehrfach versucht, wirklich continuirliche Oefen zu bauen, in denen man einmal viel Arbeit spart, und zweitens die Regulirung des Gasstromes eine viel gründlichere ist, als dies bei den Einzelöfen der Fall sein kann.

Der Ofen von Petrie (patentirt 1. Nov. 1852; Wagner's Jahresber. f. 1855 (I), S. 52) soll bei ganz gleichmäßiger Verbrennung des Schwefels dieselbe unabhängig von dem Ofenzuge zu reguliren erlauben, die Entfernung der Asche

Fig. 21.

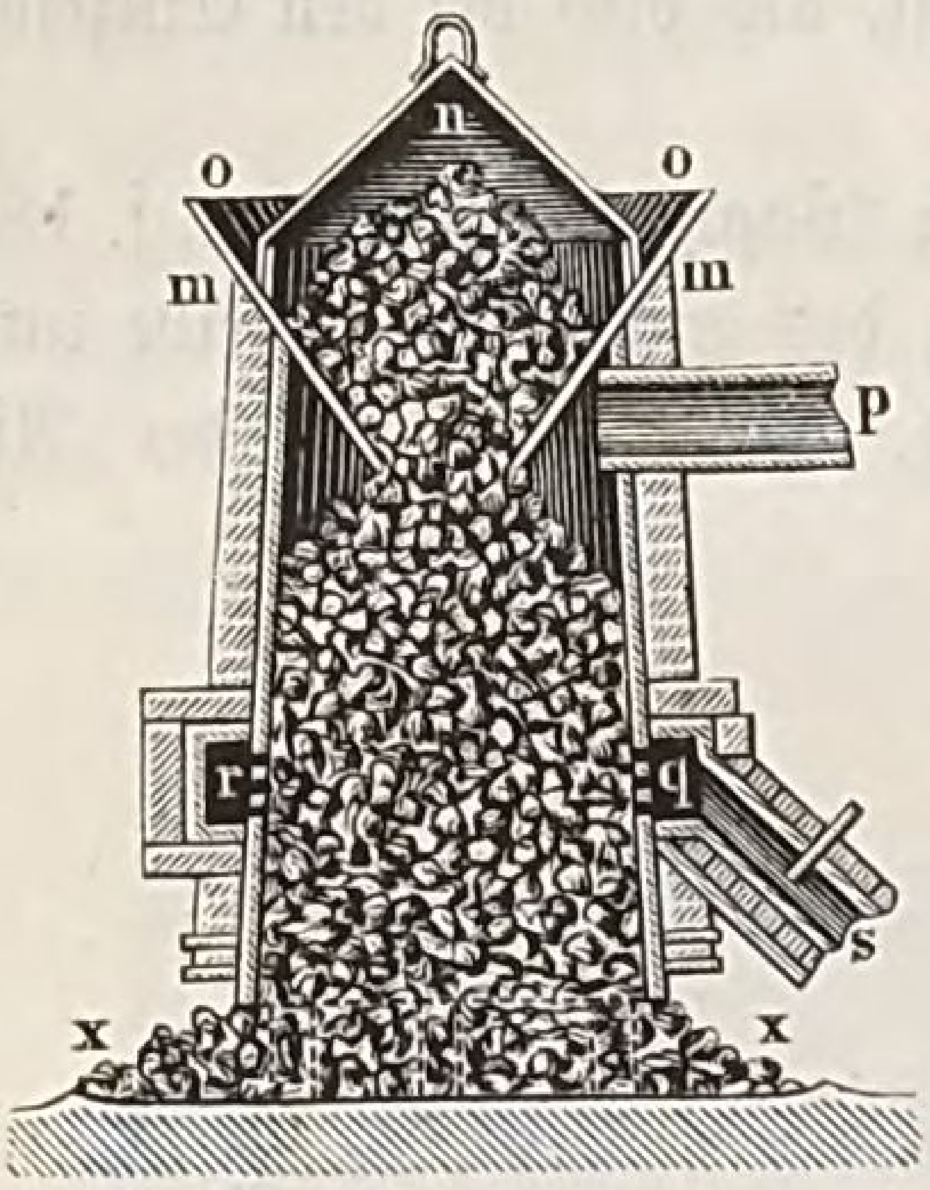


erleichtern und das Entweichen von schwefliger Säure oder Eintreten von falscher Luft beim Eintragen neuen Schwefels vermeiden. Der Ofen *a*, Fig. 21, ist an der hinteren Seite offen, aber mit einem geneigten Roste *b* versehen, dessen horizontale Stäbe es nicht gestatten, daß feste Schwefelstückchen durchfallen, während der flüssige Schwefel durchlaufen kann. Hinter dem Roste liegt der Schwefel; vor ihm aber ein Schirm *d*, welcher den Rost vor Ueberhitzung schützt; der Schieber *e* dient zur Regulirung des Abfließens des geschmolzenen Schwefels, um ununterbrochen gerade so viel einzulassen, als man zur Bildung von schwefliger Säure braucht. Die Verbrennung geschieht in der Pfanne *g*, welche etwas nach der Thür *h* zu geneigt ist; letztere dient zum gelegentlichen Ausräumen der Asche, und enthält zugleich eine verstellbare Oeffnung zum Eintritt der Luft in den Ofen. Ein Luftcanal unter der Pfanne *g* wirkt in der Art, daß die am einen Ende eintretende Luft sie da, wo die Verbrennung hauptsächlich vor sich geht,

abkühlt, und dann als erwärmte Luft den anderen Theil der Pfanne, nächst der Thür, erhitzt, und zur vollständigen Verbrennung des dahin fließenden Schwefels beiträgt. Der Ofen hat sich jedoch nicht gut bewährt, da die Speisung mit geschmolzenem Schwefel doch nicht regelmäßig genug ist, der Schwefel durch Ueberhitzung leicht in den zähen Zustand geräth und dann gar nicht mehr läuft, und die Rückstände doch nur durch Oeffnung der Thür *h* entfernt werden können.

Petrie hatte auch zur Verbrennung des Schwefels in den erdigen Rückständen oder in anderen ähnlichen Gemengen den in Fig. 22 versinnlichten Ofen construirt, welcher aus einem gußeisernen Kernschacht und einer Rauhmauer besteht. Die Masse wird durch den Trichter *m*, dessen Deckel *n* einen Sandverschluß *o* hat, eingetragen; durch *p* zieht die entstehende schweflige Säure ab. Die vorher erwärmte Luft strömt durch das Rohr *s* ein, geht durch den Canal *r* um den Ofen und dann durch Löcher *q* in denselben hinein. Der ganze Ofen ist unten offen und steht auf Füßen, so daß die abgeröstete Masse den Haufen *x x* bildet, den man von Zeit zu Zeit entfernt, und durch den weitere Luft in das Innere strömt.

Fig. 22.



Vollkommener wird der von Petrie verfolgte Zweck durch den Ofen von Harrison Blair erreicht, in welchem die, sonst eine Schwierigkeit darstellende, Verflüchtigung von Schwefel geradezu benutzt wird, um die Verbrennung continuirlich zu machen. Der Apparat besteht aus drei Theilen, wovon der erste zur theilweisen Verbrennung und vollkommenen Verflüchtigung des unverbrannten Schwefels dient; der zweite dient zur vollkommenen Verbrennung des letzteren, und der dritte zur Zersetzung der Salpetermischung. Obwohl beide erste Abtheilungen während der Arbeit in voller Rothgluth stehen, ist doch eine Sublimation von Schwefel so gut wie unmöglich, und dabei ist der Proceß fast vollständig continuirlich, indem man nur einmal alle 24 Stunden die Rückstände auszuziehen braucht. Fig. 23 zeigt einen Grundriß, Fig. 24 einen Längsschnitt des Ofens. *A* ist der einer gewöhnlichen Brennerplatte entsprechende Raum, welcher etwas erhöhte Seiten hat, und nach der Thür zu abfällt, aber 60 cm von derselben wieder etwas ansteigt, um die dorthin zusammengescharrten Rückstände noch vollständig ausbrennen zu lassen, ehe man sie, was alle 24 Stunden geschieht, durch die Thür *B* herauszieht, worauf man die von dem übrigen Theil des Ofens zusammengescharrten Rückstände an dieselbe Stelle bringt und ihrerseits noch 24 Stunden ausbrennen läßt. Der Herd des Ofens besteht nicht aus Eisen, sondern aus dicht zusammengesetzten Ziegeln mit gut verstrichenen Fugen. Dieser Raum *A* ist 2,7 m lang, 1,8 m breit und 0,3 m hoch. Die Thür *B* ist eine eiserne Platte, lose in einem Rahmen gehend, aber etwas schräg, so daß sie fast luftdicht anliegt, und sehr leicht zu entfernen ist. Sie ist mit einer Anzahl von Löchern durchbohrt, welche zur Regulirung des Luftzutrittes

durch einen Schieber theilweise oder ganz verschlossen werden können. Der Schwefel wird entweder für alle 24 Stunden auf einmal durch die Arbeitsthür oder durch einen Rumpf *C* allmälig eingetragen; *C* setzt sich durch ein gußeisernes Rohr von 18 cm Durchmesser bis 15 cm vom Boden des Raumes fort; zum Schutz gegen zu schnelle Verbrennung ist das Rohr von einem weiteren umgeben. Der Rumpf und seine Fortsetzung sind fortwährend mit Schwefel gefüllt, und

Fig. 23.

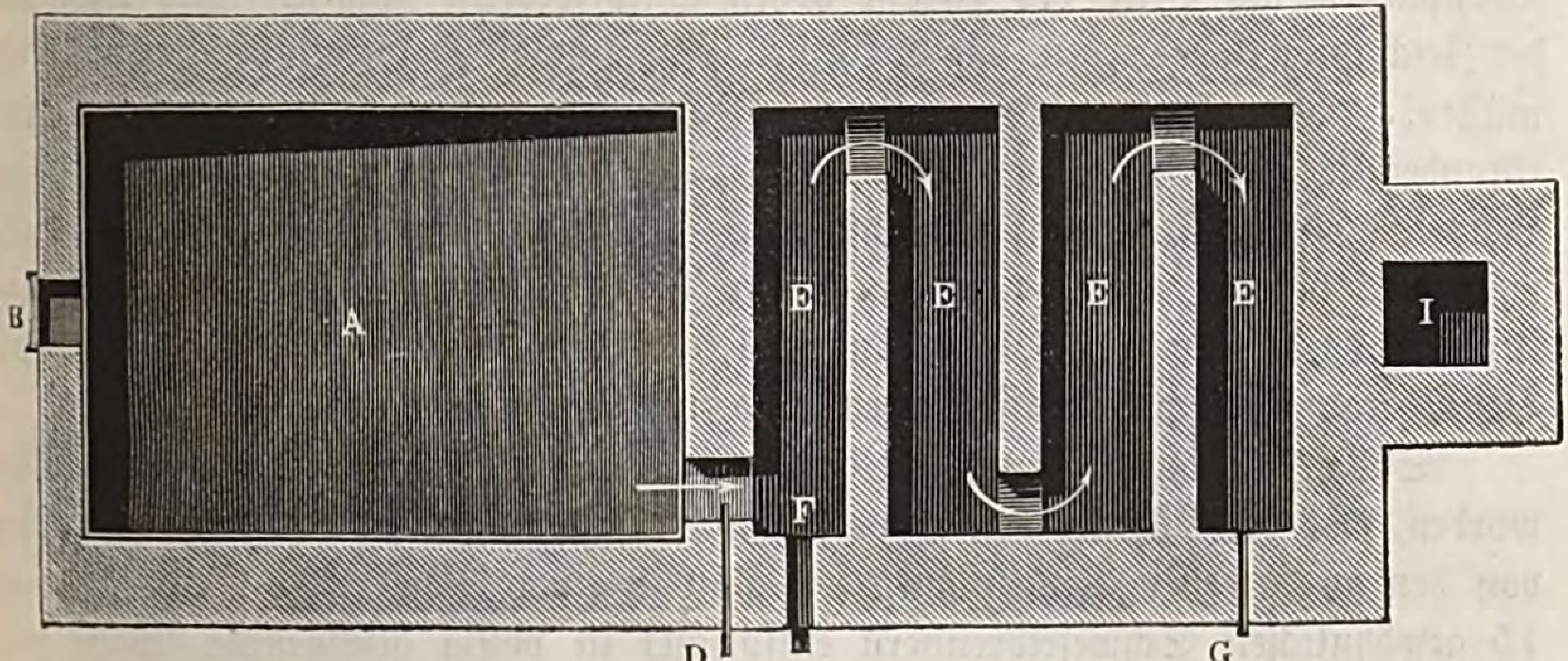
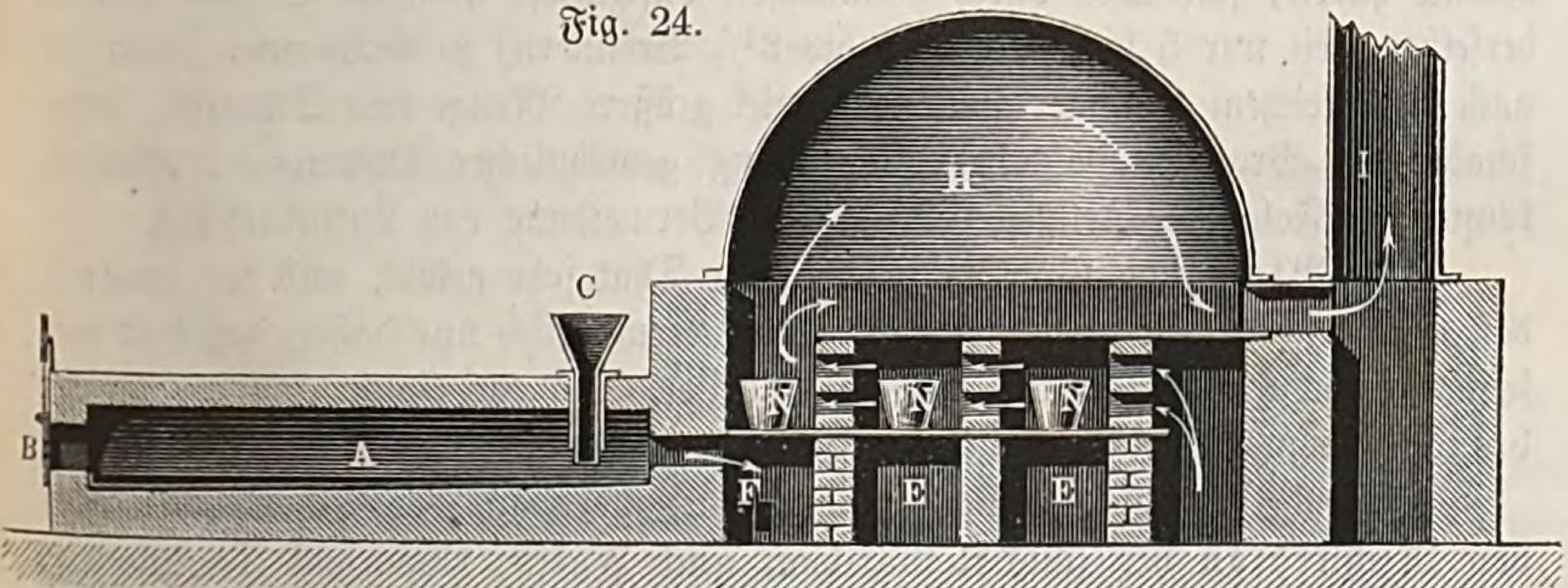


Fig. 24.



dieser wird, so wie er unten abschmilzt, oben durch neuen ersetzt. Die einfachere Art der Beschickung durch die Thür scheint sich übrigens besser bewährt zu haben, also nur einmal alle 24 Stunden. Man regulirt nun den Luftzutritt durch *B* in der Art, daß nur so viel Schwefel verbrennt, um den Ofen recht heiß zu machen, der größte Theil desselben aber einfach verdampft; zugleich muß durch die Regulirung des Luftzutritts die Vertheilung des Processes über den ganzen Tag bewerkstelligt werden. Die Wände des Ofens sind aus einer $1\frac{1}{2}$ Ziegel starken Mauer gebaut, um die Wärme besser zusammenzuhalten. Die gemischten Gase und Dämpfe gehen nun durch einen Fuchs von $22\frac{1}{2}$ cm im Quadrat, dessen Oeffnung durch einen Schieber aus Thonmasse *D* regulirt werden kann, in den eigentlichen Verbrennungsraum *EE*, 2,4 m lang und 1,8 m weit und durch drei nicht ganz durchlaufende Zwischenwände in vier abwechselnd vorn und hinten durch 22 cm weite Oeffnungen in Communication stehende Abtheilungen getrennt. Hier tritt zugleich frische Luft durch die Oeffnung *F* ein, welche mit

einem Schieber von $7\frac{1}{2} \times 20$ cm versehen ist. Man läßt jetzt genug Luft zu, um allen Schwefel zu verbrennen, was man daraus mit Sicherheit erkennt, daß beim Oeffnen des Stopfens *G* die dadurch eindringende Luft keine neue Flamme erzeugen soll. Die Decke des Verbrennungsraumes *E* wird durch Thonplatten gebildet, auf welchen als zweites Stockwerk der Salpeterofen steht. Daselbst befinden sich nämlich in drei Reihen die Töpfe *N* mit Salpetermischung, getrennt durch netzförmig durchbrochene Wände, welche zugleich eine andere Decke von Thonplatten als Decke des 45 cm hohen Salpeterofens tragen. Es wird aus der Zeichnung klar werden, wie die heißen Gase um die Salpetertöpfe herumspülen müssen. Die Töpfe werden alle sechs Stunden erneuert, so daß alle zwei Stunden je eine Reihe daran kommt. Die heißen Gase, gemischt mit dem Salpetergas, passiren nun zunächst unter dem gußeisernen Dom *H* zur theilweisen Abkühlung, dann durch ein 7,2 m hohes eisernes Kaminrohr *I* in eine kleine Kühlkammer von 5,4 m Länge, 1,6 m Breite und 45 cm Höhe, deren Boden und Decke mit Wasser bedeckt sind, und dann in die Bleikammern.

Später ist auch Dampf mit der Luft in den Verbrennungsofen eingelassen worden, was die Bildung von Schwefelsäure beschleunigen soll. Mit einem Ofen von den angegebenen Dimensionen soll man in einer Woche 26 t Schwefel (was 15 gewöhnlichen Schwefelbrennern entspricht) in völlig genügender Weise verbrannt haben, soll aber durch verminderte Luftzufuhr auch im Stande sein, in derselben Zeit nur 5 bis 6 t (= 3 bis $3\frac{1}{2}$ Brennern) zu verbrennen; man soll auch bei gleichem Kammerraume eine viel größere Menge von Schwefel, unbeschadet des Processes, als bei Anwendung gewöhnlicher Brenner, consumiren können, in Folge des stetigen Ganges und Vermeidung von Luftüberschuß.

Der Blair'sche Brenner wird in der That sehr gelobt, und der Umstand, daß er sich nicht weit verbreitet hat, rührt vermuthlich nur daher, daß bald nach seiner Erfindung sämmtliche größere Fabriken (und nur solche können ihn gut brauchen) vom Schwefel zum Schwefelkies übergegangen sind.

Folgende Analyse des Verbrennungsrückstandes aus den Schwefelöfen rührt von Richardson her (aus Richardson and Watts, Chemical Technology, vol. I, part. V, p. 198):

Natriumsulfat *)	13,77
Calciumsulfat **)	28,49
Calciumsilicat **)	15,91
Natriumsilicat	1,10
Eisenoxyd und Thonerde	2,80
Wasser und Schwefelsäure *)	13,05
Unlöslich	24,29
	99,41

*) Das Natriumsulfat und die freie Schwefelsäure (vielmehr die als primäres Natriumsulfat vorhandene) rühren augenscheinlich von Ueberschäumen der Salpetertöpfe her.

**) Der Kalk stammt jedenfalls theilweise von den Ziegelwänden des Ofens.

Eine besondere Abkühlung der Gase ist in Schwefelöfen in der Regel nicht nur unnöthig, sondern sogar schädlich, so daß z. B. bei dem in Fig. 18 gezeichneten Ofen das verticale Eisenrohr, welches die Gase in die Kammer leitete, durch Ummauerung vor Abkühlung geschützt werden mußte. Selbst wo man gar keine Abkühlung durch Vorwärmer, Dampfkessel ꝛc. stattfinden läßt, kommen die Gase meist nur 100 bis 120° warm in das Abzugsrohr, was nur eben hinreicht, um die Salpetersäure sich nicht condensiren zu lassen, ehe sie in die Kammern gelangt — eine durchaus zu vermeidende Erscheinung. Wo man Wasserbehälter, Dampfkessel ꝛc. anwendet, soll die Temperatur des Gases gar auf 40° herabkommen; in diesem Falle wird man unbedingt nur flüssige Salpetersäure für die Kammern verwenden können. Bei dem Blair'schen continuirlichen Ofen jedoch steigt die Temperatur viel höher und muß, wie beschrieben, für Abkühlung gesorgt werden.

Sechstes Capitel.

Die Erzeugung von schwefliger Säure aus Pyriten.

Der Pyrit, so wie er in den Handel kommt, ist allerdings immer schon so rein, daß eine Scheidung von Gangart nicht nothwendig wird; dies ist nur der Fall bei dem aus Kohlen ausgelesenen Kiese, welcher aber nicht eigentlich hierher gehört, da es dabei sich nur um ein local gebrauchtes Nebenproduct handelt.

Dagegen ist allerdings eine Zerkleinerung der größeren Stücke zur vollständigen Abröstung des Pyrits unbedingt erforderlich, und geschieht immer in den Fabriken selbst, ausgenommen einige Fälle, wo die Fabriken schon aus der Grube direct Grubenklein (Schlich) beziehen. Die Mehrzahl der Fabriken lassen den Pyrit durch Handarbeit zerkleinern, wobei verschiedene Sorten sich sehr verschieden verhalten. Am härtesten sind die norwegischen Kiese; man muß bei diesen die großen Stücke mit Zuschlaghämmern von 10 kg Gewicht zerschlagen, was eine sehr mühsame Arbeit ist. Nächstdem kommt der Siegener Kies, welcher schon viel leichter zu zerkleinern ist. Noch leichter geht dies bei dem spanischen und portugiesischen und einigen französischen Kiesen; es fällt aber dabei schon sehr viel Kleines (10 Procent und mehr). Am weichsten sind einige Sorten des Pyrits von Chessy, welche aus lose an einander hängenden Krystallindividuen bestehen, und beim Schlage mit dem Hammer in Pulver zerfallen; auch in Spanien kommen ähnliche grobkrystallinische Erze vor. Diese Erze sind sehr unangenehm für die Verwendung als Stückkies.

Man zerkleinert in England im Allgemeinen die Erze soweit, daß sämmtliche Stücke durch ein Sieb mit etwa $7\frac{1}{2}$ cm Maschenöffnung gehen. In Oker erlaubt man nur Stücke von höchstens 3 cm Seite für die Rostbrenner und solche von 6 cm Seite für die Schachtöfen. Auf der anderen Seite sucht man so wenig wie möglich Kleines zu machen; das zerschlagene Gemenge muß noch einmal gesiebt werden, um das Kleine auszuhalten, und zwar nehmen manche Fabriken die Maschenöffnung des Siebes gleich 12 mm, andere nur gleich 6 mm. Was auf dem Siebe bleibt, ist Stückkies (Stuferz); was durchfällt, ist Kleines, Schliech oder Staub; beide müssen besonders behandelt werden. Es ist sehr wichtig, daß das Erz weder in zu großen noch zu kleinen Stücken angewendet werde; im ersteren Falle brennt es sich nicht ganz durch; es bleiben rohe Kerne im Inneren der Abbrände, wie man nach deren Zerschlagung leicht sieht; auch werden diese großen Stücke beim Rösten zu heiß und können, unter Bildung von FeS, schmelzen und schlacken, worüber später Genaues gesagt werden wird. Wenn die Stücke aber wieder unter eine bestimmte Größe sinken, so verwehren sie den Zutritt der Luft in zu hohem Grade, und ähnliche Resultate treten ein, wie im vorigen Falle.

In manchen Fällen macht man drei Sorten, nämlich Stücke, Gries oder Graupen und Feinkies, jedoch wohl meist nur dann, wenn für die Graupen ein besonderer Röstofen vorhanden ist.

Wegen der großen Mühe und Arbeit, welche das Zerkleinern von Pyrit verursacht, hat man schon seit Jahren die mechanischen Steinbrechmaschinen für diese Arbeit eingeführt, welche zunächst zum Zerschlagen von Chausseesteinen für macadamisirte Straßen bestimmt worden waren. Die beste dieser Maschinen ist die von Blake, welche von der Maschinenfabrik von Marsden in Leeds gebaut wird und durch die Figuren 25 und 26 veranschaulicht wird.

Die Maschine wird in verschiedenen Größen angefertigt und variirt dem entsprechend sowohl in ihrer Leistungsfähigkeit, als auch in der Größe der durch sie zu bewältigenden Steine.

A und *B* sind die beiden activen Theile, die „Kinnladen“ (jaws) oder „Laden“ der Quetsche. *A* steht fest und vertical, *B* ist beweglich und schließt mit *A* einen circa 72° messenden Winkel ein, indem sie um die festliegende Axe *D* in kleinen Schwingungen oscillirt. Diese Bewegung wird der Lade *B* durch den Kniehebel *EE'* mittelst des Kurbelgetriebes *GH* von der Schwungradwelle *H* aus mitgetheilt, und zwar so, daß der Kniehebel die Lade *B* gegen die aufgegebenen Steine drückt, während der Rückgang von *B* durch die Gummifeder *F* bewirkt wird. Der Kniehebel ist mittelst der hinter dem Schenkel *E'* liegenden Keilvorrichtung *N* verstellbar. Die Walze *C* bewirkt das regelmäßige Auswerfen der zerkleinerten Steine und erhält ihre Bewegung durch Riemenbetrieb von der Hauptwelle *H* aus mittelst der Scheiben *K* und *L* nebst der Spannrolle *M*. Der Betrieb der Schwungrad- und Kurbelwelle *H* geschieht durch Riemenbetrieb, wofür die Fest- und Losscheibe *I* und *I'* angebracht sind. Unten endigt die Maschine in einen vierrädrigen Wagen. Sie macht starkes Geräusch, und ist Reparaturen ziemlich viel ausgesetzt, doch sind die hauptsächlich leidenden Theile, die „Laden“, zum leichten Auswechseln eingerichtet.

Die Blake'sche Maschine ist von Broadbeut & Son zu Staleybridge dadurch verbessert worden, daß zum Zurückziehen der Backen an Stelle der in

Fig. 25.

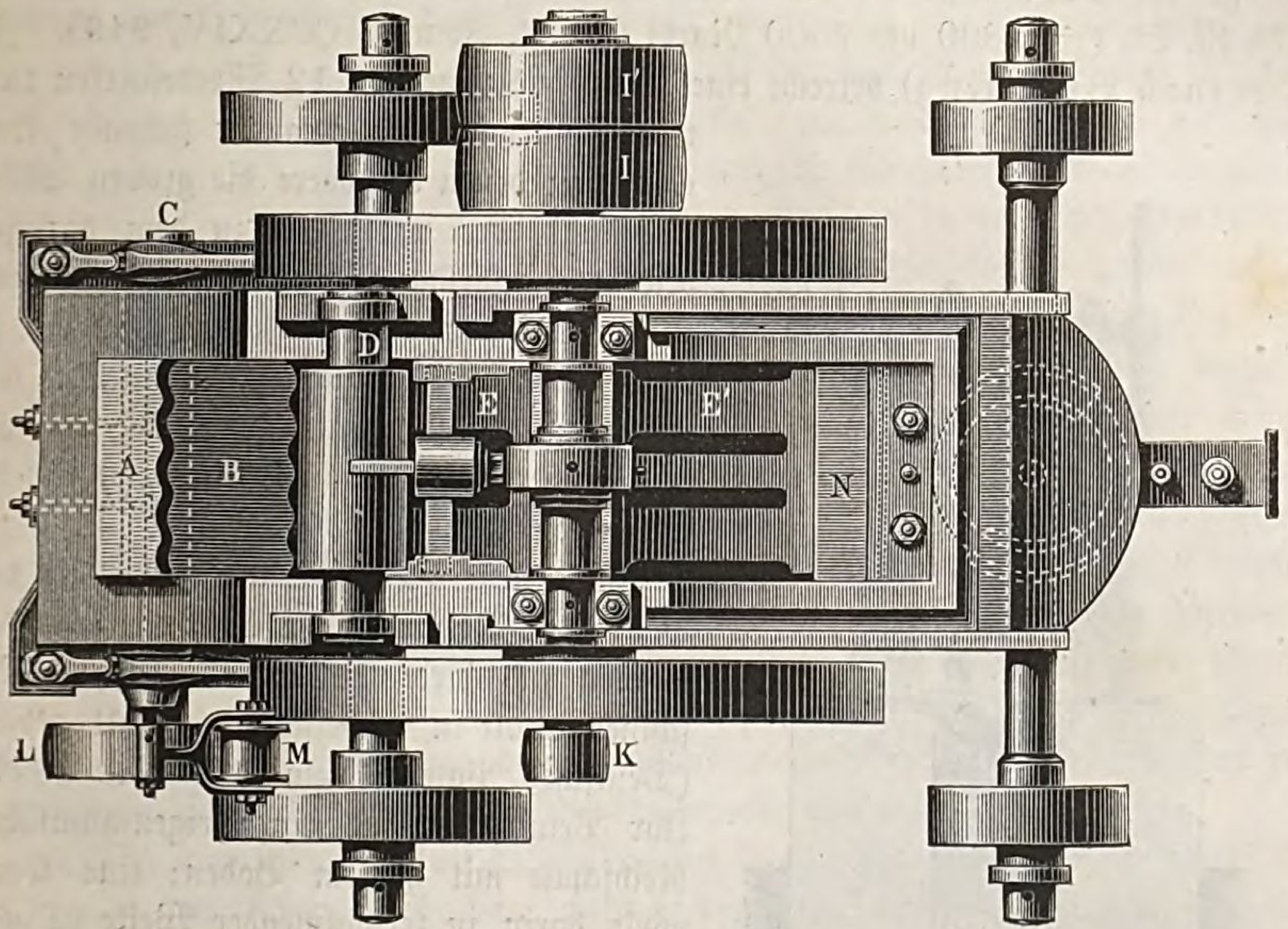
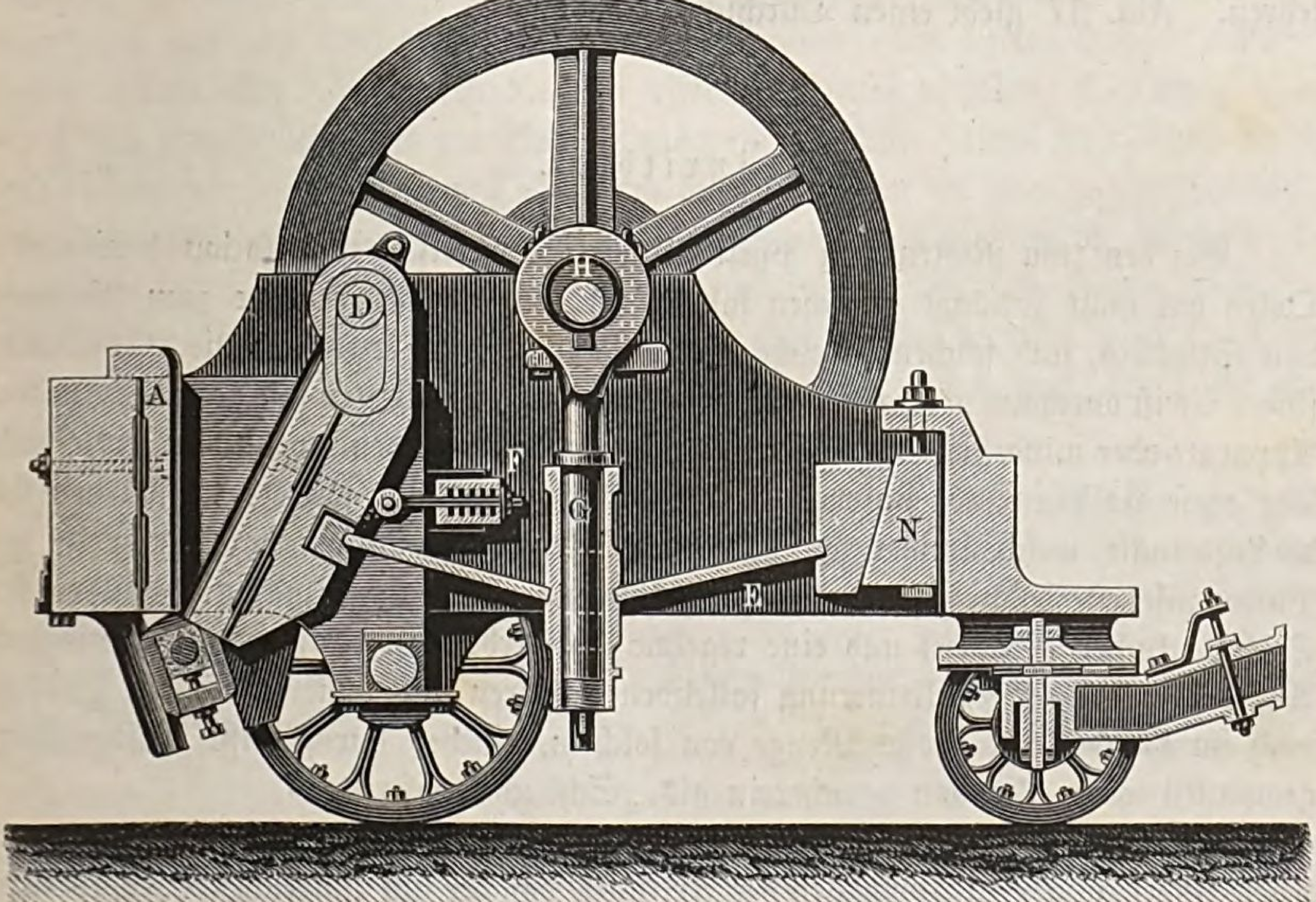
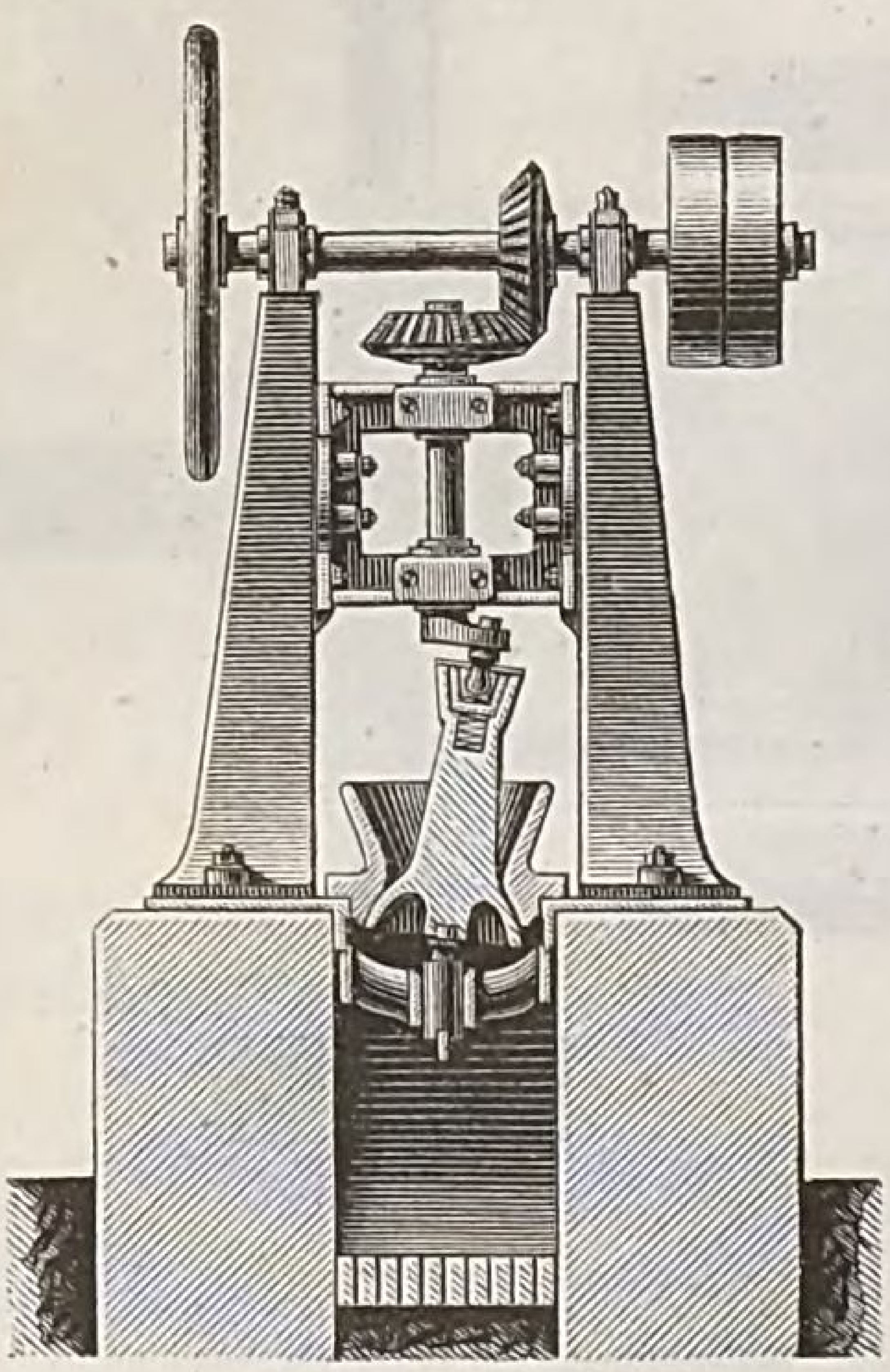


Fig. 26.



Kautschuk eingebetteten Spiralfeder eine einfache, leicht adjustirbare Hebelverbindung mit dem Druckarm des Kniehebels angewendet wird; dadurch wird der mit der ursprünglichen Arbeitsart verbundene Kraftverlust vermieden. Leistung je nach Größe der Maschinen 40 bis 130 Tonnen in 10 Stunden; Preis 140 bis 375 Pf. St. (= 2800 bis 7500 Mark) (Dingl. Journal CCXXIV, 249). Zu Oker (nach Bräuning) betreibt eine Dampfmaschine von 12 Pferdestärken zwei terrassenförmig über einander stehende Brecher, von denen der obere die groben Stücke empfängt, der untere sie zu dem dortigen Kiesbrennerformat zerkleinert. Die Leistung ist dort bei harten Erzen, wenn man bis zu 3 cm Seite der Stücke heruntergeht, nur 25 t, dagegen 50 t täglich bei milderen Erzen und größerem Format (6 cm Seite) für die Schachtöfen.

Fig. 27.



Eine neue Zerkleinerungsmühle ist von Motte in Dampremy bei Charleroy erfunden worden und wird von der Märkischen Maschinenanstalt in verbesserter Gestalt gebaut (Deutsches Patent vom 16. Oct. 1877). Ihr Princip ist das einer eigenthümlichen Reibschale mit hohlem Boden; eine Keule wirkt darin in zermalmender Weise (Dingl. Journ. CCXXVII, 58). Ob dieser von den Erfindern natürlich sehr angepriesene Apparat den älteren Steinbrechern vorzuziehen ist, kann erst längere Erfahrung lehren. Fig. 27 giebt einen Durchschnitt davon.

Pyritöfen.

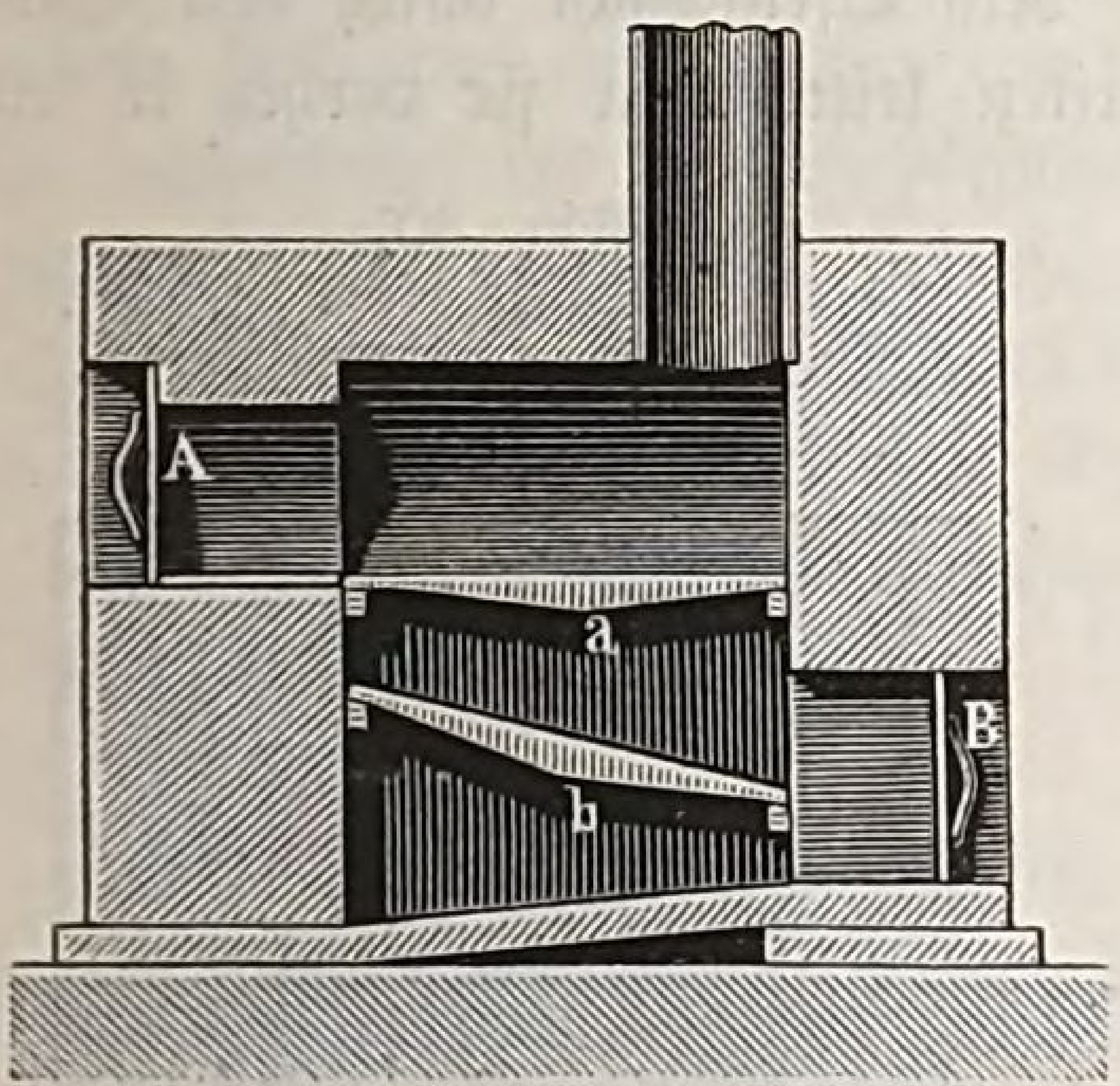
Bei den zum Rösten von Pyrit für die Schwefelsäurefabrikation bestimmten Oefen hat man zunächst zwischen solchen zu unterscheiden, welche zum Brennen von Stückkies, und solchen, welche für pulverförmigen Kies (Schlich) bestimmt sind. Es ist durchaus nöthig, beide Sorten auseinander zu halten und ganz verschiedene Apparate oder mindestens Verfahren für sie anzuwenden, denn wenn das zerkleinerte Erz ohne Absieben des Pulvers in die Röstöfen gestürzt würde, so würden sich die Luftcanäle, welche immer zwischen den Stücken bleiben müssen, bald theilweise mit Pulver zusetzen; dadurch würde die Luftzuführung ganz unregelmäßig; es bilden sich Schlackenkuchen (Sauen) und eine regelmäßige Arbeit ist dann völlig unmöglich. Außer dem bei der Zerkleinerung fallenden gröberen und feineren Pulver giebt es noch im Handel eine große Menge von solchem, welches durch nasse Aufbereitung gewonnen wird, also von vornherein als „Schlich“ auftritt.

Es soll zuerst die Verbrennung des Stückkieses beschrieben werden. Diese findet immer in Apparaten der Art statt, daß der auf hinreichende Temperatur

erhitzte Kies darin von selbst fortbrennt, und zwar meist in kleinen Schachtöfen, welche, weil sie zuerst in England dafür angewendet wurden, auch in Deutschland sehr häufig mit dem Namen „Kilns" bezeichnet werden *).

Die älteren Oefen zum Pyritrösten waren in England auch in der That den kleineren metallurgischen Schachtöfen entlehnt, namentlich waren sie viel tiefer, als dies jetzt der Fall ist, wie es auch für den geringhaltigen Kies in Wicklow durchaus angebracht ist. Merkwürdigerweise war übrigens der erste Ofen, in welchem Farmer den Pyrit brannte, kein solcher „Kiln" ohne Rost, sondern ein Ofen mit Rost, Fig. 28, welcher längere Zeit gebraucht worden sein soll. *A* war die Arbeitsthür, *a* der eigentliche Rost, in der Form eines gewöhnlichen Kohlenrostes, *b* ein zweiter Rost, auf dem verbrannte, was bei *a* durchgefallen war, *B* die Thür zum Herausnehmen der Asche. Eine solche Form des Rostes konnte sich freilich für Pyrit nicht bewähren, und man that dann zunächst einen Rückschritt, indem man zu viel tieferen Oefen von wirklicher Schachtofenform und ohne Rost überging.

Fig. 28.



Die Figuren 29 bis 31 (a. f. S.) stellen einen solchen eigentlichen Kiln im Maßstab von $1/_{50}$ der wirklichen Größe dar, welcher 3 m Höhe und 1 m lichte Weite hat. Fig. 29 zeigt links die äußere Ansicht, rechts einen Verticalschnitt nach der Linie *CD* des Grundrisses, Fig. 30, und Fig. 31 einen Verticaldurchschnitt nach der Linie *EF* des Grundrisses, um die beiden schiefen Ebenen zu zeigen, aus welchen die Sohle des Ofens besteht, und welche das Ausziehen der von der Kante *cc* nach den Oeffnungen *b* und *b'* rutschenden abgerösteten Erze erleichtern sollen. Das Erz wird durch die mit eisernem Deckel versehene Oeffnung *a* in den Ofen eingeschüttet, die zur Verbrennung nöthige Luft strömt zum Theil durch die Oeffnungen *b* und *b'*, zum Theil durch die weiter oben an zwei gegenüberstehenden Seitenwänden des Ofens angebrachten Oeffnungen *d* ein, welche durch Backsteinstücke soviel als nöthig gesperrt werden. Diese Oeffnungen dienen auch zur Einführung eiserner Stangen, wenn die Kiese aufgebrochen werden müssen. Dies kommt besonders häufig bei der Verbrennung von Kupferkies vor, der leicht zu-

*) Das Wort „Kiln" soll nach Knapp (Chem. Technol. I, II, 305) keltischen Ursprungs sein und im Gegensatz zu Hohöfen einerseits und zu Flammöfen andererseits, einen kleineren Schachtofen nach Art der Kalköfen bedeuten. Dies mag wohl ursprünglich so gewesen sein, aber heutzutage versteht man z. B. unter lime-kiln jeden Kalkofen, auch die in Chlorkalkfabriken, welche doch Flammöfen sind. Andererseits fängt man in den englischen Schwefelsäurefabriken an, für die jetzigen mit Rost versehenen Röstöfen das Wort „kiln" wieder zu verlassen; man sagt häufiger „burner" = „Brenner". Es wäre eigenthümlich, wenn der englische Ausdruck nach seinem Aussterben in der Heimath wenigstens in der hier erwähnten Bedeutung in Deutschland fortleben sollte, wie dies ja mit einigen französischen Ausdrücken bekanntlich der Fall ist.

sammensintert. Die Höhe, bis zu welcher man den Ofen gefüllt hält, richtet sich nach der Qualität des Materiales. Je schwerer verbrennlich die Kiese sind, um so höher müssen sie im Ofen aufgeschüttet werden. Beim Betrieb ist mit besonderer Aufmerksamkeit darüber zu wachen, daß keine Sublimation von Schwefel stattfindet, daß vielmehr auch den oberen Schichten der Kiese eine genügende Menge von Luft zugeführt wird, um allen Schwefel, der sich etwa verflüchtigt hat, zu verbrennen. Die Gase strömen aus dem Ofenschacht durch den Canal *e* nach den Bleikammern. In vielen Fabriken leitet man sie vorher in eine

Fig. 29.

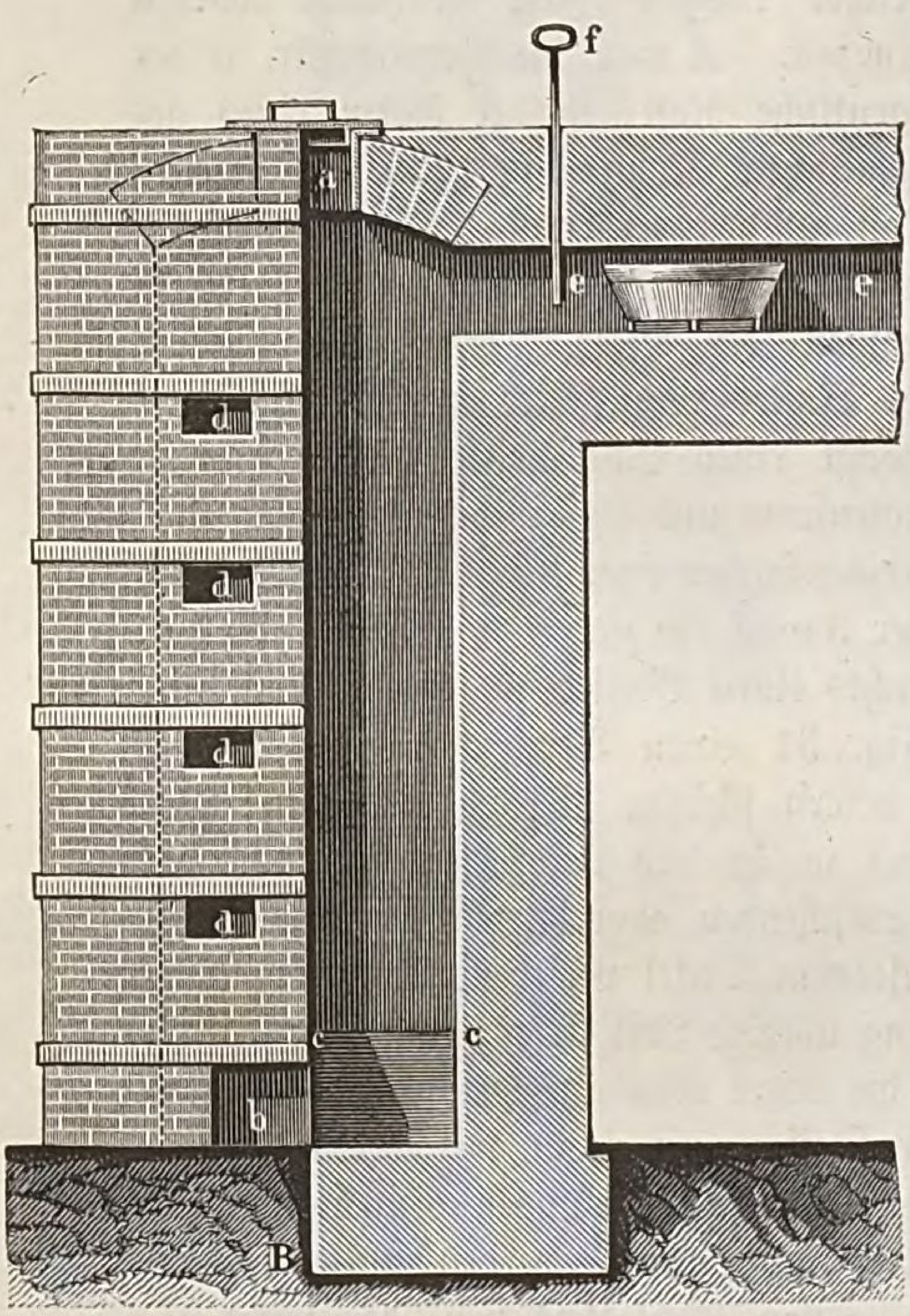


Fig. 30.

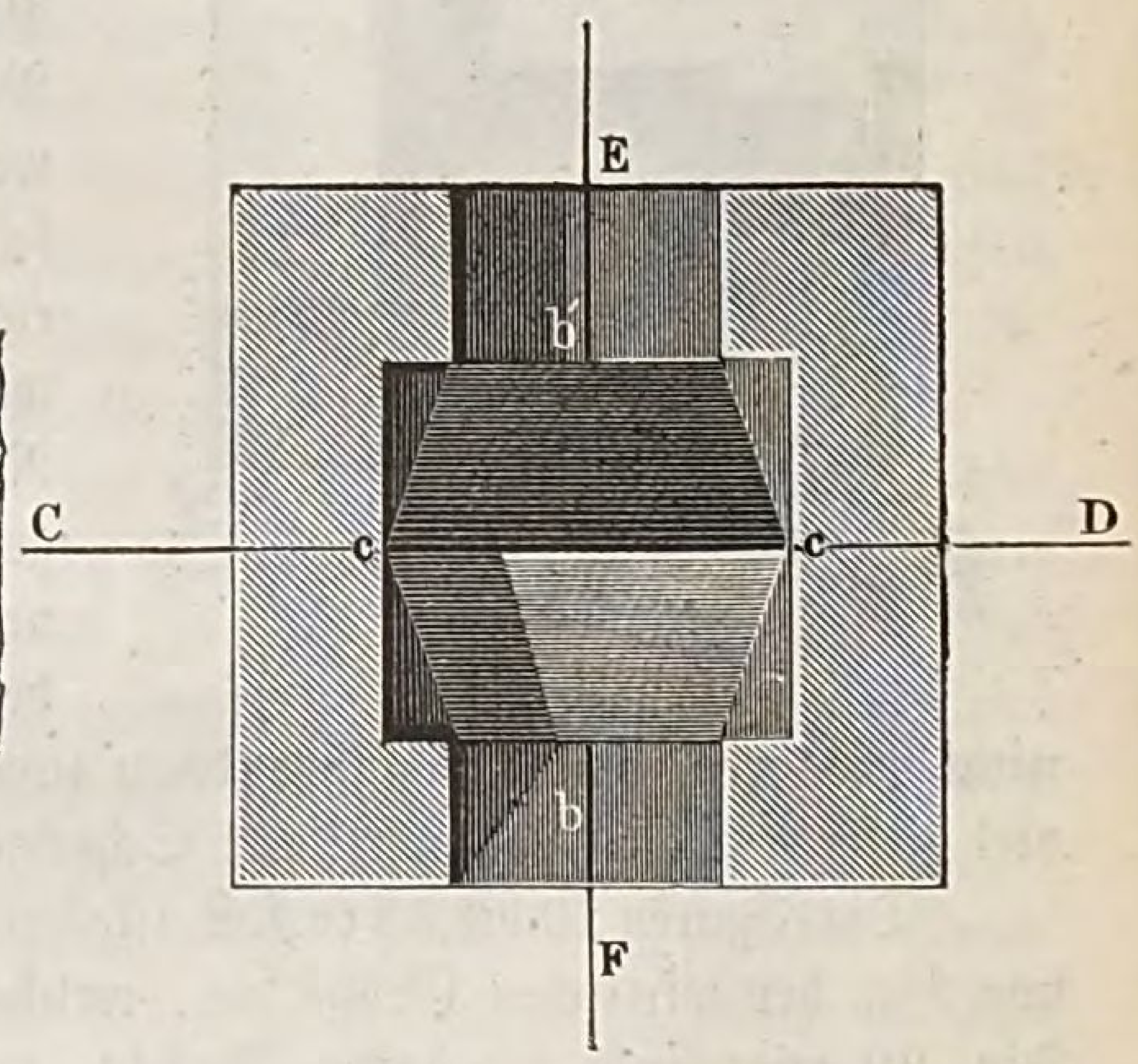
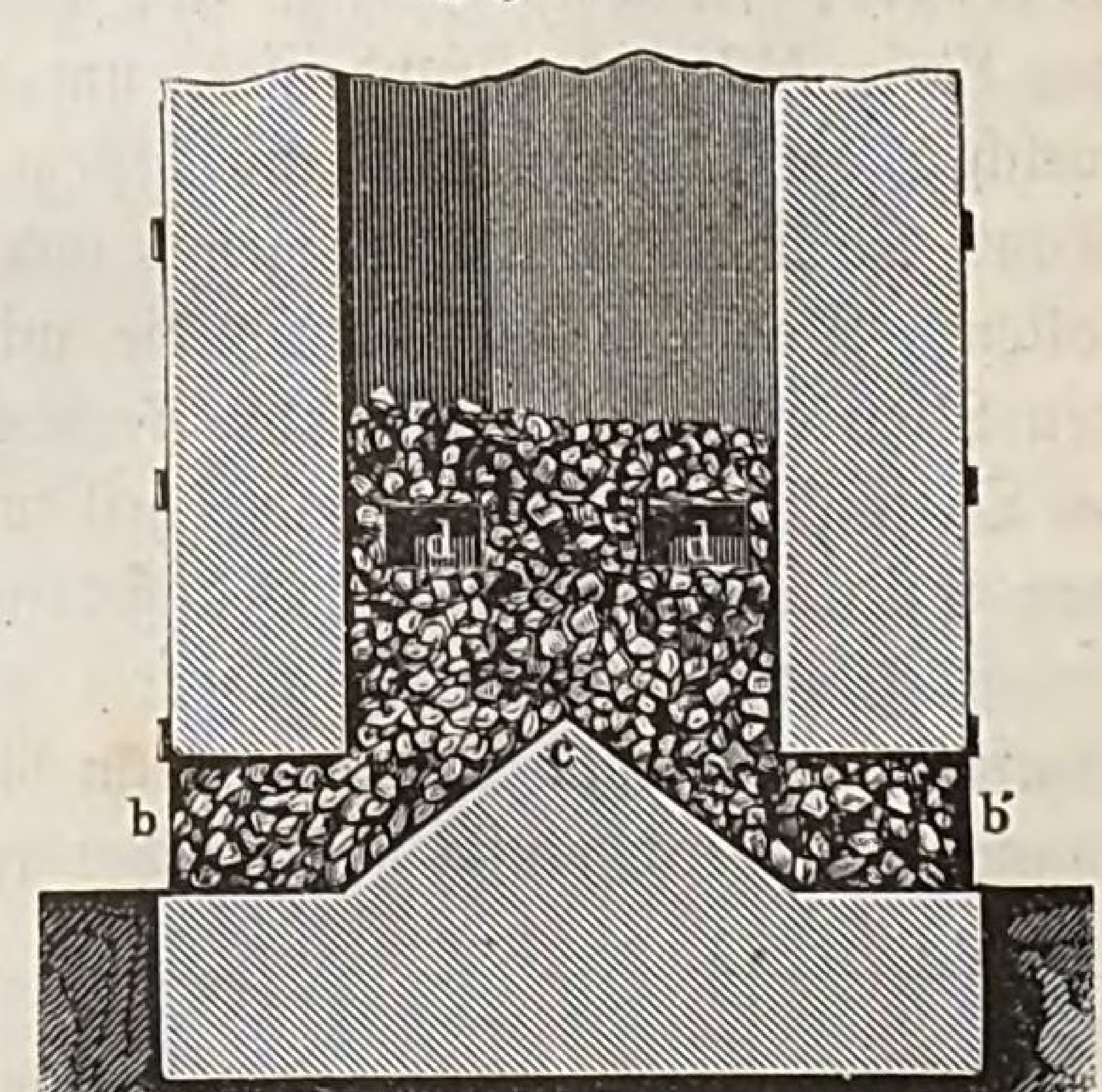


Fig. 31.





gemauerte Kammer, in welcher sie die verstaubten Erztheilchen absetzen. Wenn man die nöthige Salpetersäure durch Zersetzung von Salpeter mit Schwefelsäure einführen will, so schiebt man die mit diesen Materialien gefüllten Töpfe durch

eine gut schließende Thür in den Canal *e* ein, in welchem die Temperatur hoch genug ist, um die Zersetzung zu bewirken. Je sechs Schächte sind zu einem Ganzen zusammengebaut, und zwar je drei vordere und drei hintere mit einem gemeinschaftlichen Canal *ee* für die Salpetertöpfe und dem Schieber *f* zum Reguliren des Luftzuges; beide Canäle münden in ein 1 m weites Rohr zur Ableitung der schwefligen Säure. Nach Knapp (a. a. O., S. 306) soll man in diesen Oefen ohne große Schwierigkeit den Schwefel der derben Kiese soweit abrösten können, daß nur etwa 3 Procent im Rückstand verbleiben. Ich möchte dieses sehr bezweifeln; ein solches Resultat wird selbst bei den neueren, mit Rosten versehenen Brennern schon für ein ganz vorzügliches gehalten. Aehnliche Oefen mit sattelförmiger Sohle sind zu Oker noch im Gebrauch für schwefelarme Erze, während man für schwefelreiche Erze Kiesbrenner (von ähnlicher Gestalt, wie die unten zu beschreibenden englischen) anwendet (Zeitschr. f. d. chem. Großgewerbe I, S. 74; Bräuning, Zeitschr. f. Berg-, Hütten und Salinenwesen im preuß. Staate 1877, 138).

Der quadratische Querschnitt, wie ihn der Ofen Fig. 29 bis 31 zeigt, ist bei so hohen Schächten in den meisten Fällen unzweckmäßig, weil sich das Erz leicht zusammensetzt und einerseits nicht hinunter gehen will, andererseits der Luft den Durchgang verwehrt. Man hat daher viel häufiger Oefen mit nach unten zusammengezogenen Wänden gebaut, wie sie die folgenden Figuren meist zeigen. Einmal befördern die geneigten Wände das Herunterrutschen der Kiese, und zweitens hat die größere Oberfläche die Wirkung, daß die Verbrennung weniger im Inneren der Masse vor sich geht, und dieselbe daher nicht so leicht zum Sintern (Schlacken) kommen kann. Eine solche Form zeigen auch die in Oker für die Rammelsberger Erze gebrauchten Oefen (Fig. 32 bis 35). Je vier (in späteren

Fig. 32.

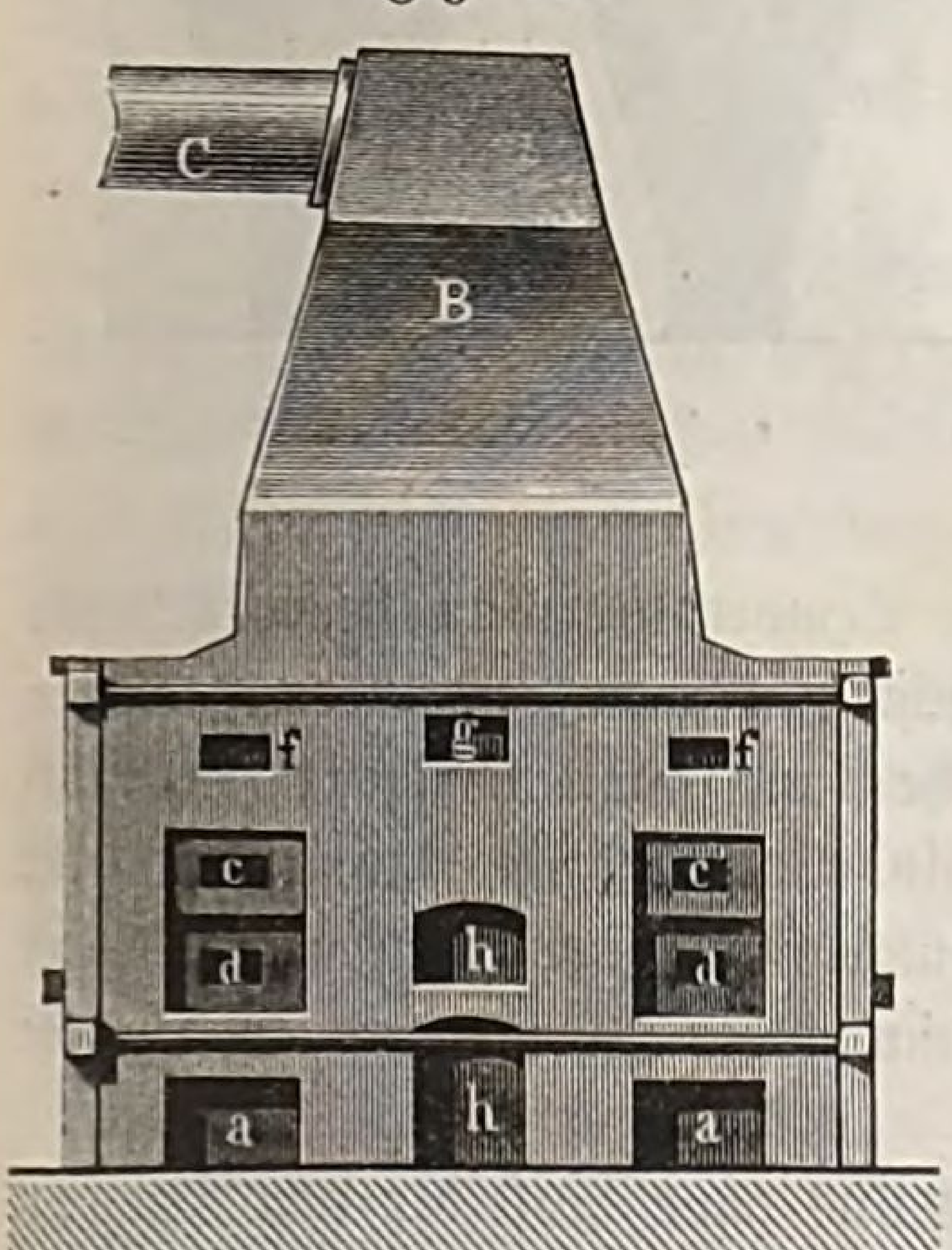
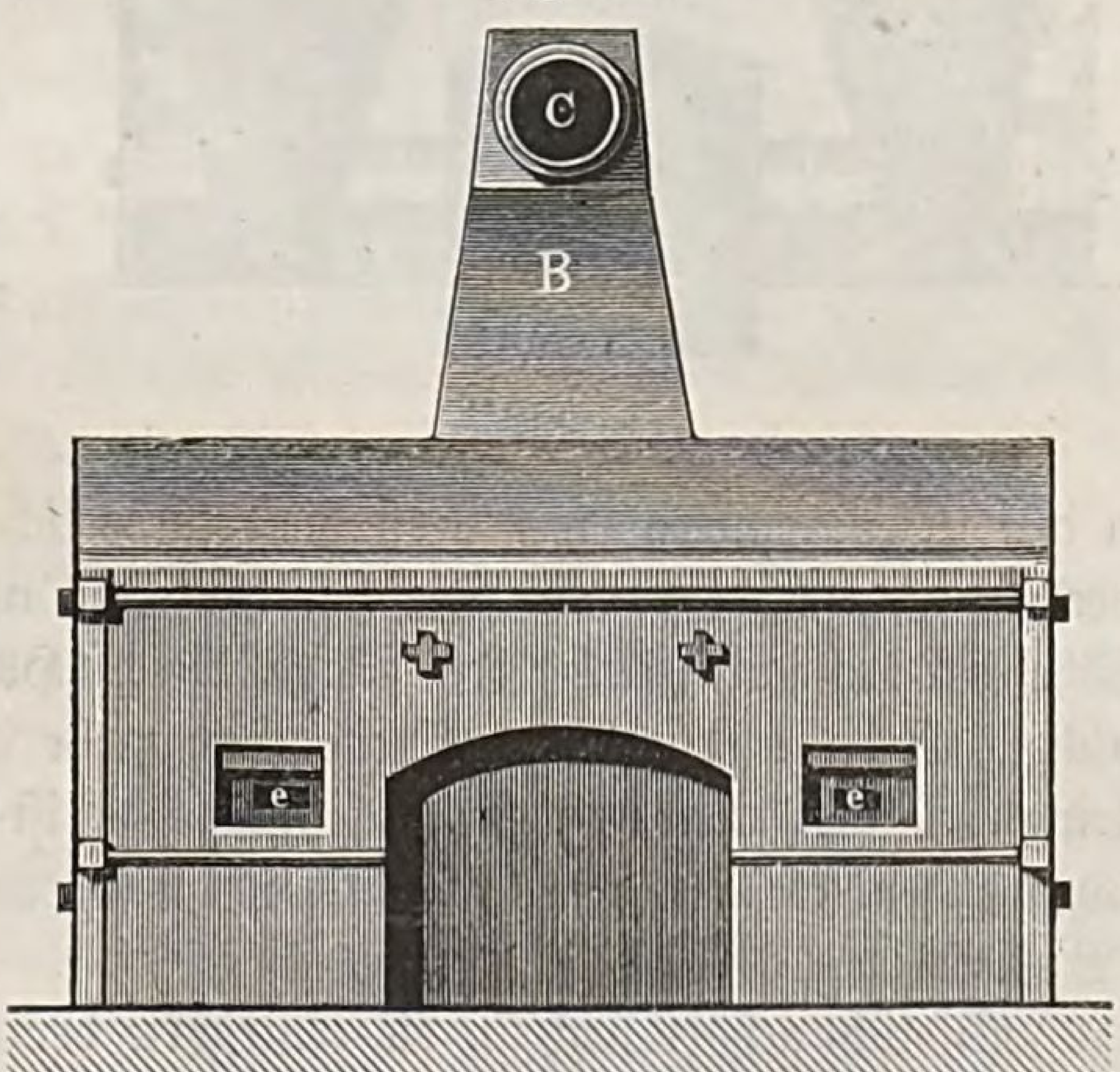


Fig. 33.



Oefen sogar acht) sind zusammengebaut; *AA* die Röstschächte, unten 0,64 m, oben 1,28 m im Quadrat, 2 m hoch, *B* Abzugsschlote für die Gase, zusammen-

gefaßt in *C*. Jeder Schacht hat vorn vier, an den Seiten je eine, nach innen je zwei Oeffnungen; *ff* dienen zum Beschicken, *aa bb* zum Ausziehen des Röstgutes und zum Luftzutritt, *cedi* zum Umarbeiten der Kiese, eventuell zu vermehrtem Luftzutritt. Das Gewölbe unter dem Pfeiler *D* ist von unten durch *hh* zugänglich; der Pfeiler trägt die durch *g* eingebrachten Salpetertöpfe. Jeder Ofen wird alle acht Stunden umgearbeitet und beschickt; es kommt also alle zwei Stunden ein neuer Ofen daran.

In Freiberg hat man die Nachtheile der Kilns mit quadratischem, senkrechtem Schacht durch einen Schacht von oblonger Gestalt überwunden. Seine Dimensionen sind im Lichten 2,5 m Höhe, oben 2,5 m Länge auf 1,1 m Breite, unten 2 m Länge auf 0,5 m Breite. Besonders für schwefelarme, schwierig fortbrennende Erze soll diese Form gute Resultate geben. Ueberhaupt dienen die eben beschriebenen Oefen meist metallurgischen Zwecken, zur Röstung von Kupferkies, Bleistein, Kupferstein ꝛc., wobei man nur einen Theil des Schwefels zu Gute zu machen sucht; überhaupt aber auch bei schwefelarmen Erzen, wie z. B. zu Oker, wo

Fig. 34.

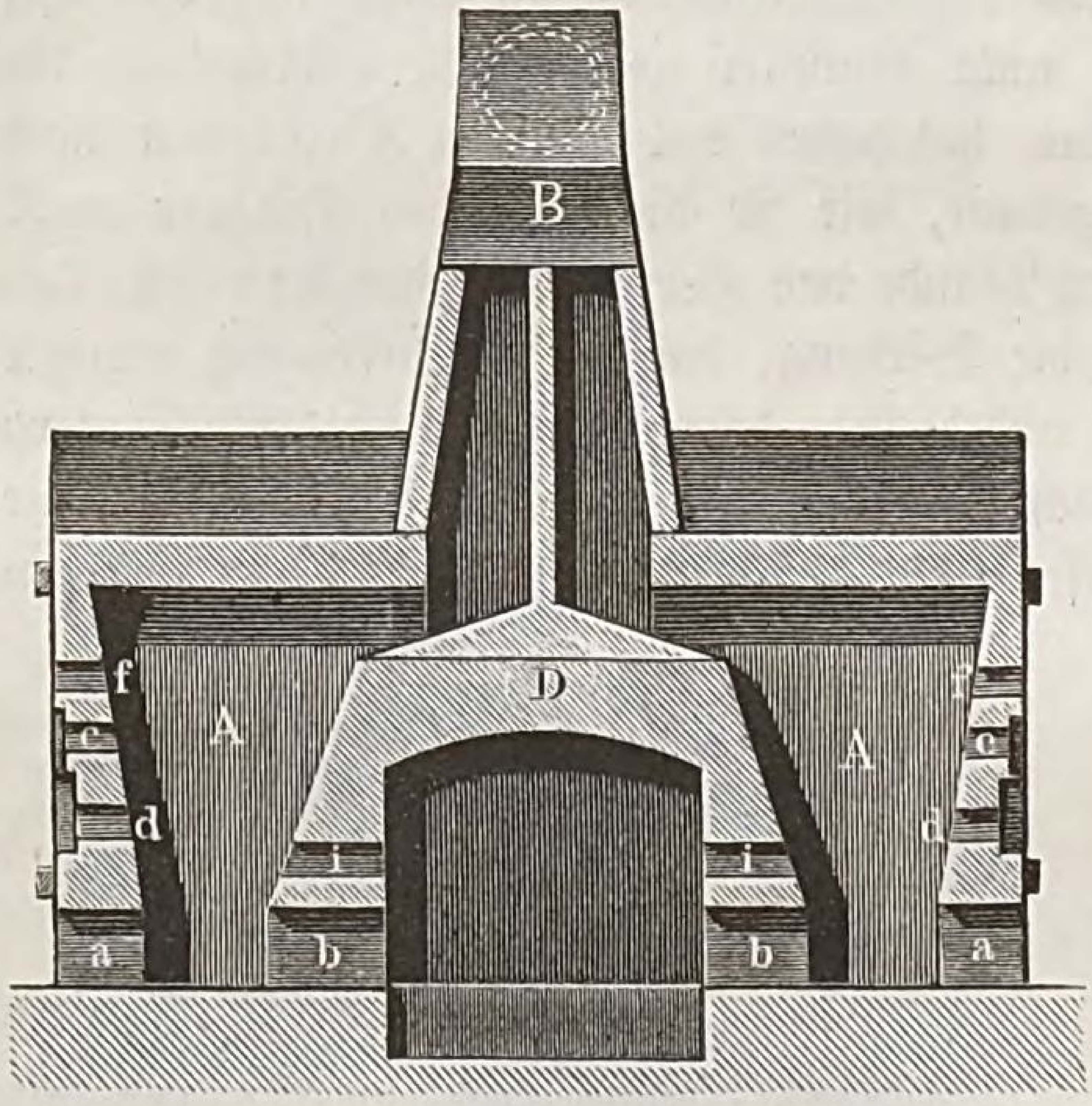
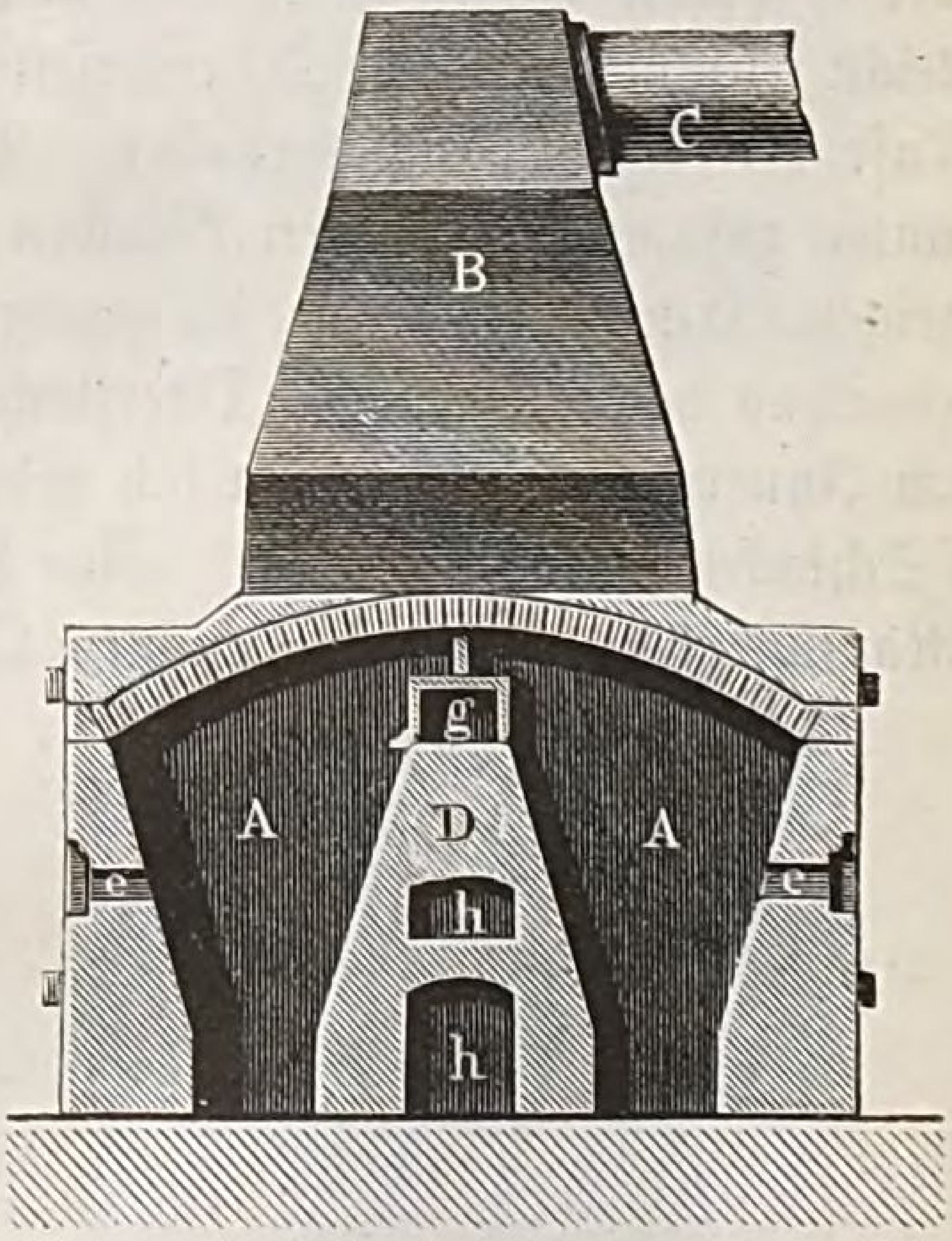


Fig. 35.



in den Kiesbrennern mit Rost die erforderliche Temperatur nicht hervorgebracht werden kann und wo ein Sintern der Erze nicht stattfindet, trotz der größeren Höhe der Schachtöfen. In Folge dieser Höhe kann man übrigens auch bei solchen Erzen nur größere Stücke (von mehr als Wallnußgröße) anwenden; bei kleinerem Korn (Wallnuß- bis Haselnußgröße) ist man schon gezwungen, Kiesbrenner anzuwenden, weil in den Schachtöfen eine Hemmung des Zuges eintreten würde (Bräuning a. a. O.).

Endlich gehört noch in die Kategorie der Kilns ohne Rost der von Payen (Précis de chimie industrielle) abgebildete Ofen von Chessy, welcher schon längst durch andere Formen ersetzt worden ist; in der That hatte Perret zu seinen ersten Versuchen einen Kalkofen angewendet.

In neuerer Zeit ist man allgemein, abgesehen von den eben erwähnten

metallurgischen Zwecken, dazu übergegangen, den Kiesöfen einen Rost mit darunterliegendem Aschenfall zu geben. Die darin liegende Verbesserung im Gange der Oefen ist in der That sehr groß. Wo die Luft nur durch eine Schicht von abgeröstetem Kies (Abbränden) hindurch treten muß, da ist an die Regulirung ihrer Quantität auf diesem Wege gar nicht zu denken; eine solche kann dann nur durch Schieber am anderen Ende des Ofens geschehen. Wichtiger noch ist es, daß die Vertheilung der Luft im Ofenraume dabei eine sehr unregelmäßige sein muß; je nach dem größeren oder geringeren Widerstande, den einzelne Stellen darbieten, wird die Luft durch die Kiesschicht sehr ungleichmäßig durchstreichen, und zwar gerade da am wenigsten, wo am meisten Kies liegt, wo man sie also am meisten gebraucht. Die Anbringung eines Rostes und verschließbaren Aschenfalls ändert die Sachlage dahin, daß schon durch die Aschenfallthür nur ein bestimmtes Luftquantum zugelassen wird, und daß ferner diese Luft sich zunächst gleichförmig unter dem Rost vertheilen und über den ganzen Querschnitt des Ofens hin aufsteigen muß. Dadurch sind dann, bei viel vollständigerer Durchschnitts-Röstung der Kiese, reichere Gase zu erzielen, was mit einem besseren Kammerbetriebe, höherer Ausbeute an Schwefelsäure und geringerem Verbrauche von Salpeter gleichbedeutend ist. Ferner wird die Operation des Ausziehens eine viel regelmäßigere, und gewährt größere Garantie, daß nicht unverbrannter Kies mitkommt. Endlich kommt es nicht so oft vor, daß im Ofen sich Schlackenkuchen oder Sauen bilden, obwohl bei mangelhafter Führung dies auch bei Rosten sehr bald eintreten wird.

An die Einführung der Roste schlossen sich später andere Verbesserungen; zunächst eine Reduction der Höhe der Kiesöfen, welche sie sehr viel handlicher für das Bearbeiten machte, und namentlich bei leichter schmelzbaren Erzen äußerst günstig wirkte, obwohl man dabei an manchen Orten bis zu dem anderen Extreme gar zu dünner Kiesschichten gegangen ist. Ferner wurde namentlich auch die Art der Salpetereinführung verbessert, welche bei sehr vielen Oefen noch bis in die neueste Zeit ein wunder Punkt gewesen ist. Die Mischung von Salpeter und Schwefelsäure schäumt eben gar zu leicht über, und das überfließende saure Natriumsulfat ist, wenn es in den Ofen gelangt, nicht nur so gut wie verloren, sondern stört den Zug in den Pyritöfen und vermag deren Inhalt zu steinharten Massen zusammenzukitten, welche erst nach Niederreißung der Vordermauer mit unsäglicher Mühe entfernt werden können. Andere Verbesserungen werden sich an ihren Stellen ergeben.

Einen Uebergang von den metallurgischen Schachtöfen zu den heutigen Rostöfen bilden die Freiberger Kilns für Röstung von Rohstein mit 20 bis 21 Proc. Schwefel (900 bis 1000 kg in 24 Stunden), Fig. 36 und 37 (a. f. S.) (aus Muspratt-Stohmann's techn. Chemie 3. Aufl. VI, 210). *A* Ofenschacht, *a* Einsatzöffnungen, 32 cm weit, mit Eisenplatten bedeckt und auf diese 32 bis 64 cm Rohstein gestürzt. *b* drei größere Raumöffnungen, 38 cm lang, 32 cm hoch, *c* drei Reihen Canäle, in jeder Reihe drei kleinere Raumöffnungen, 21 cm lang und $10^1/_2$ cm hoch, *d* drei Ausziehöffnungen auf jeder Seite, 64 cm lang und 32 cm hoch. *e* Sattelrost, *F* Luftzuführungscanal, *g* Canal zur Abführung der schwefligen Säure. Der Sattelrost dient namentlich dazu, um Luft in die Schachtmitte zu führen, wohin sie immer schwerer als den Seiten entlang dringt.

Ehe wir zu den Oefen von jetzt gebräuchlicher Construction übergehen, sollen die belgischen Herdöfen kurz erwähnt werden, welche zwar Roste besitzen, aber den Fehler der zu hohen Schachte durch den noch schlimmeren ganz flacher und sehr großer Herdflächen überbieten. Diese Oefen sind ausführlich beschrieben und abgebildet in einem officiellen Bericht vom 26. Febr. 1856 an die belgische Abgeordnetenkammer (von Stas): Fabriques de Produits Chimiques; Rapport par la Commission d'enquête instituée par arrêtés royaux des 20 août 1854, 25 mai et 6 septembre 1855 (deutscher Auszug von Schubarth in Verhandl. der Ver. f. Beförd. d. Gewerbefleißes in Preußen 1857, S. 135; Dingl. Journ. CXLV, S. 375 und 427; Wagner's Jahresb. f. 1857 [III] S. 81). Die Oefen sind auf S. 19 und 20 jenes Berichtes beschrieben (mit Plänen), aber da sie nach Chandelon's späterem Bericht von 1871 damals schon ganz abgeschafft waren, so sei nur auf jene Quelle hingewiesen und bemerkt, daß sie eine Rostoberfläche von 12 bis 14, selbst 19 qm hatten; die Roststäbe lagen lose, aber nicht drehbar, mit 0,03 m Abstand von einander; ein Drittel der Roststäbe war enger zusammengelegt, zum Brennen von feinerem Kies. Drei Füllrümpfe im Gewölbe dienten zum Einwerfen, bis 6 seitliche Thüren zum Bearbeiten (theilweise auch zum Einwerfen) und ein Keller von 2 m Höhe und 2 m Breite unter dem Roste zum Ausziehen der Abbrände. Man chargirte in 24 Stunden 2000 bis 3000 kg Pyrit pro Ofen, in 4 bis 8 Absätzen, theils Stücke von 3 bis 4 cm Durchmesser, theils Kuchen von 10 cm Durchmesser aus Pyritstaub, Thon und Stroh. Der Pyrit lag in einer Schicht von 20 bis 30 cm Höhe. Beim Ausziehen der Abbrände entstand ein großer Verlust von schwefliger Säure, indem beim Oeffnen der den großen Keller verschließenden Eisenplatte eine Menge Luft eindringen und eine Menge schweflige Säure herausblasen mußte, wie dies jedem Praktiker einleuchtend

Fig. 36.

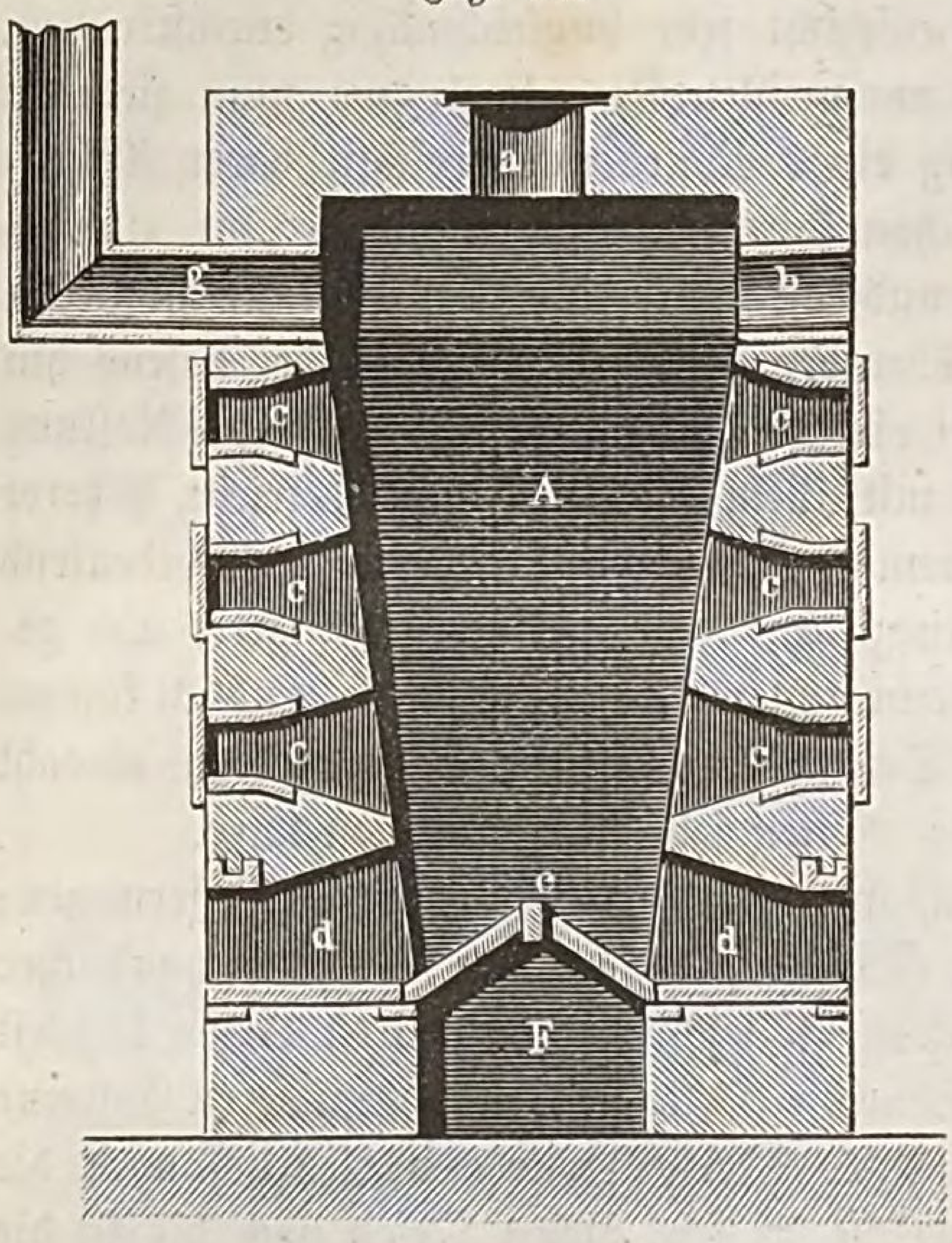
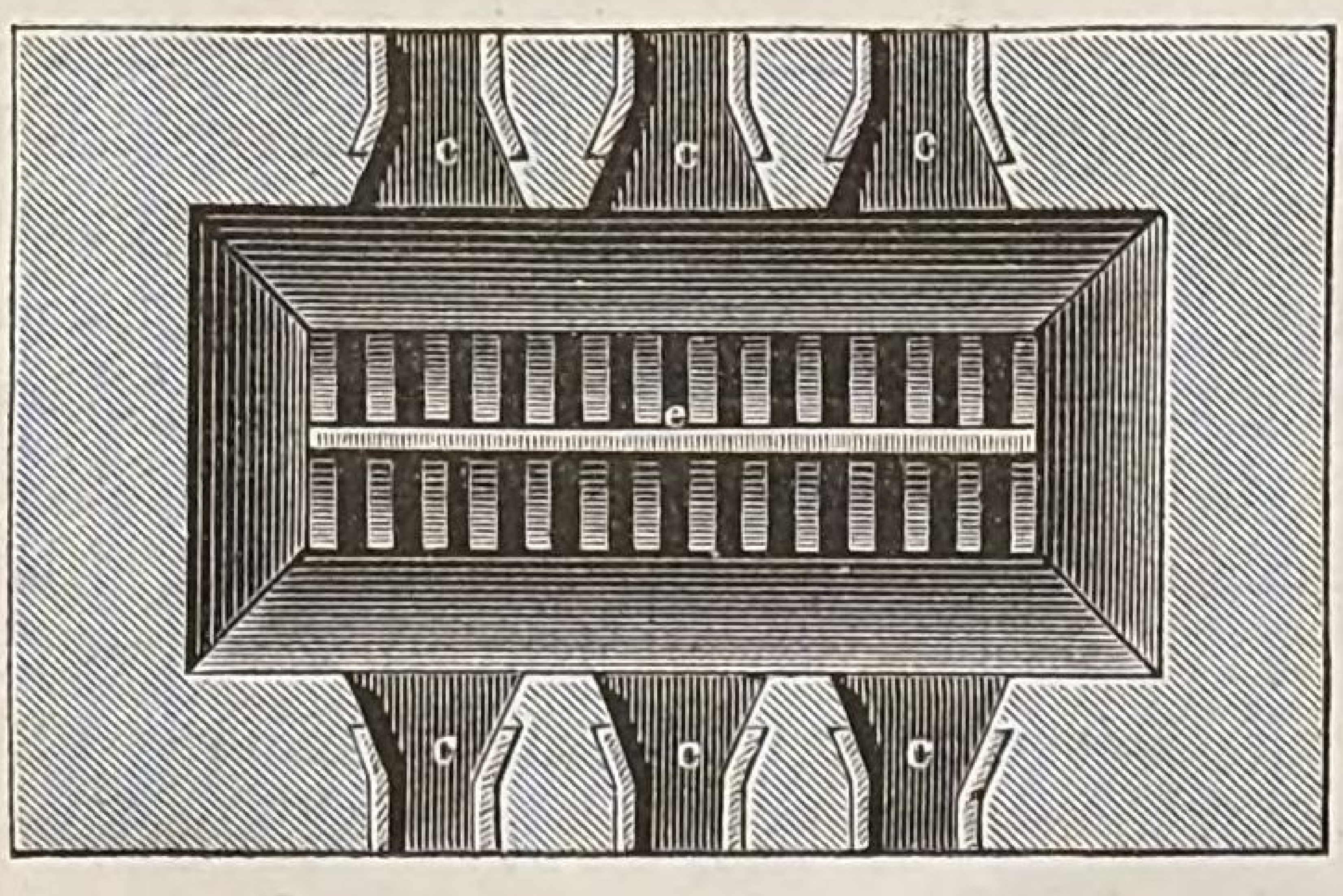


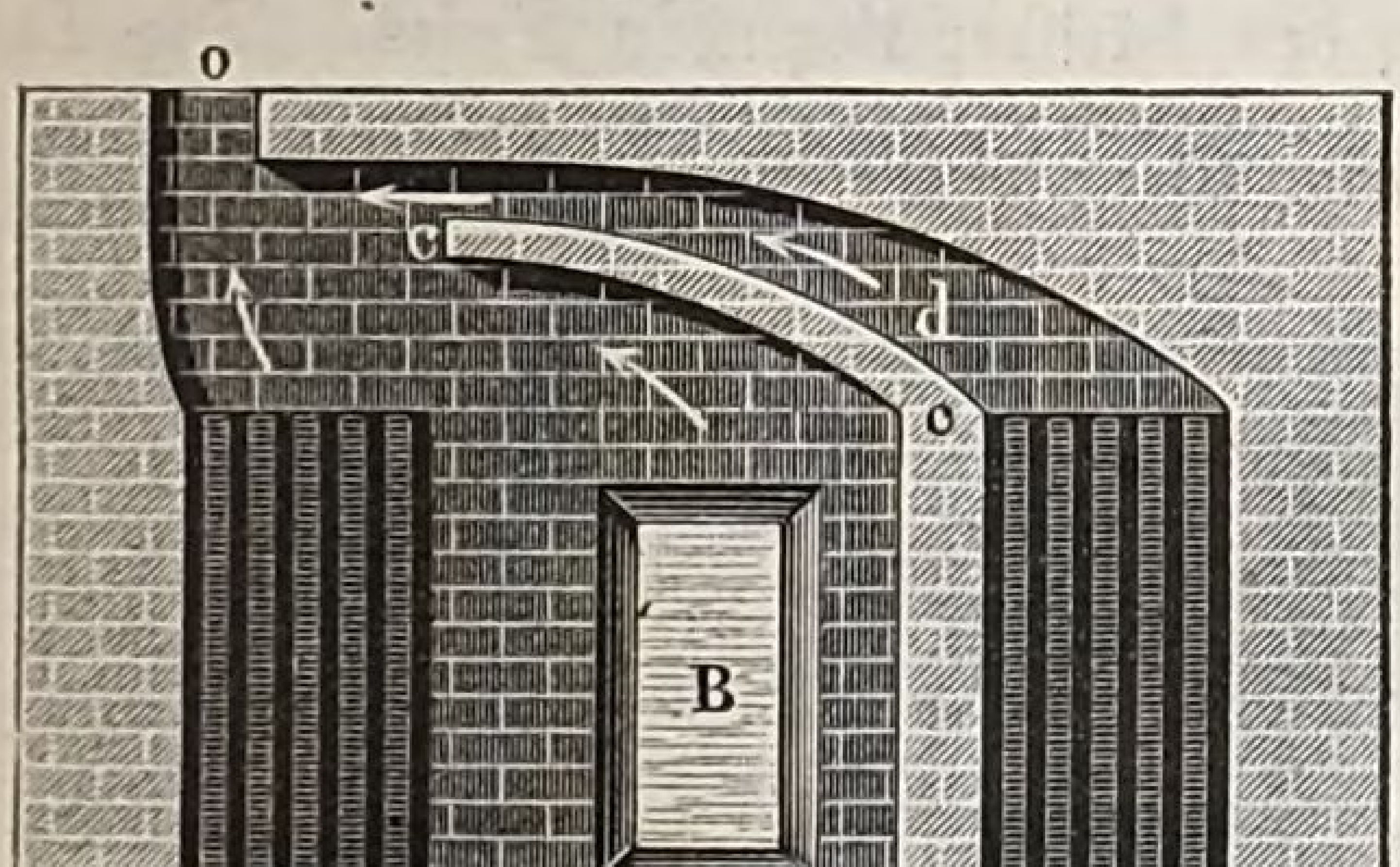
Fig. 37.



sein wird. Die Abbrände mußten sehr viel unverbrannten Kies enthalten. Die Röstung mußte in verschiedenen Theilen des großen Rostes und zu verschiedenen Perioden sehr ungleich, die Gasentwickelung entsprechend ungleichmäßig sein, und es ist kein Wunder, daß diese Fabriken nur ein Ausbringen von durchschnittlich 69 Proc. der theoretischen Quantität hatten. Die Untersuchungscommission empfahl demgemäß (S. 42 des officiellen Berichtes), daß man kleinere Oefen anwenden und sie abwechselnd beschicken solle, um eine regelmäßigere Zusammensetzung der Röstgase zu erzielen, und daß man eine dickere Schicht Pyrit anwenden solle, um die Berührungspunkte zu vermehren und keinen zu großen Ueberschuß an Luft durchströmen zu lassen. Nach Chandelon's schon erwähntem Bericht von 1871 sind denn auch diese, durch das Gesetz obligatorisch gemachten, Empfehlungen befolgt worden (doch habe ich in Belgien noch Oefen mit ziemlich seichter Kiesschicht gefunden), und die Ausbeute ist dadurch in der That im Durchschnitt auf 88,7 Proc. der theoretisch zu erreichenden gestiegen (Bulletin de la Société d'encouragement 1871, Tom. XVIII, p. 315).

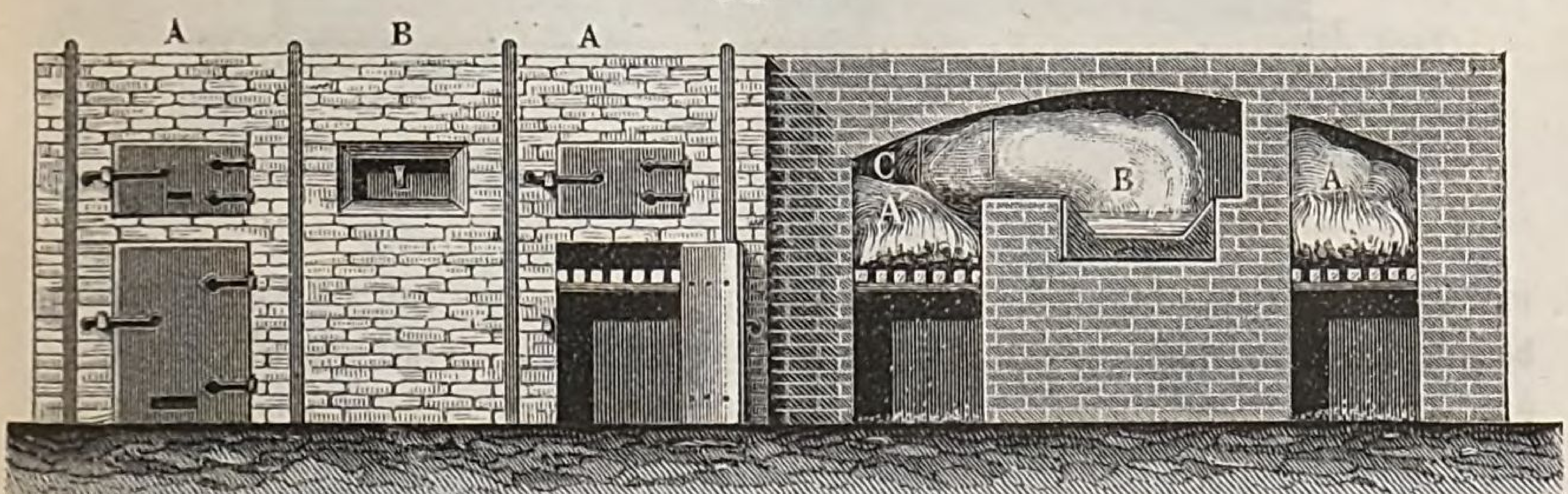
Weniger irrationell, als die früheren großen belgischen Herdöfen, aber auch noch immer sehr mangelhaft sind die Marseiller Oefen, Figuren 38 und 39 (nach Knapp). Jeder der paarweise oder zu mehreren angewendeten Oefen enthält zwei Herde *A* und *A'* für den grobzerschlagenen Kies und dazwischen ein Becken *B* von Gußeisen oder säurefestem Sandstein für die Salpetermischung. Die Gase ziehen durch die Füchse *o* und *d* ab, wobei die Mauerzunge *c* das Becken *B* vor zu hoher Temperatur schützt. Wenn die Zeichnung richtig ist, so muß der linke Ofen immer zu starken, der rechte zu schwachen Zug gehabt haben, was sich auch durch die Regulirung der Luft vermittelst der Schlitze in den Thüren nicht ganz wird compensiren lassen.

Fig. 38.



Die Beschickung beträgt für beide Herde zusammen 300 kg und wird alle 3 bis 4 Stunden erneuert, also in 24 Stunden 2000 bis 2400 kg Kiese. Beim

Fig. 39.

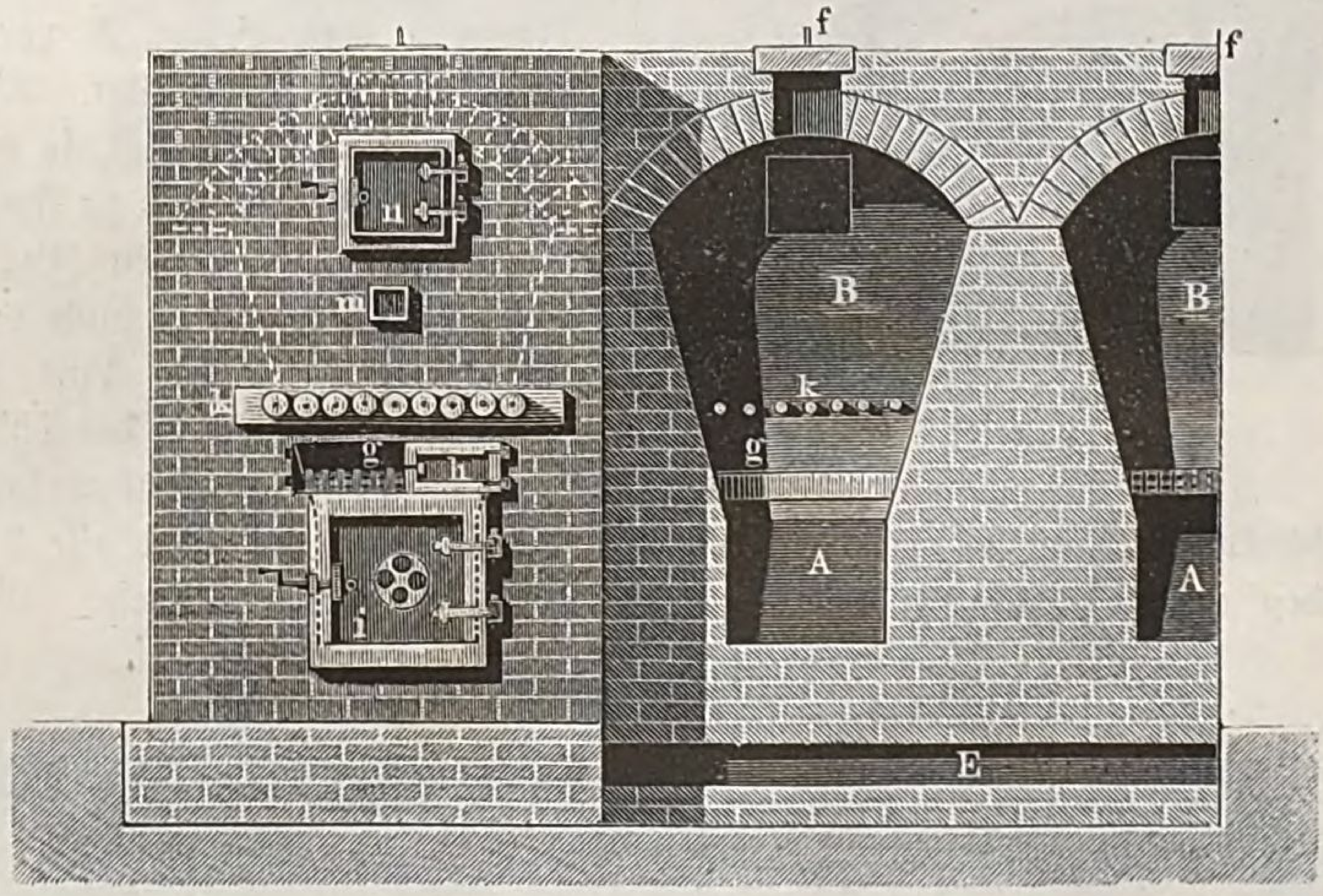


Ausziehen wird, wie es scheint, die ganze Erzmasse mit Zange und Krücke herausgescharrt; es sollen deshalb die Stücke nicht zu klein sein, und man soll 10 bis 15 Proc. Schwefel im Rückstande lassen. Die ganze Erzschicht ist überhaupt viel zu niedrig, und die Construction ganz verwerflich.

Wir nähern uns den heutigen Constructionen schon mehr durch den von Schwarzenberg a. a. O., S. 407, abgebildeten Freiberger Röstofen, Fig. 40 bis 42.

Fig. 40 stellt den Aufriß nach *cd* und *de* des Grundrisses, Fig. 41, im Maßstabe von $^1/_{50}$ dar, Fig. 42 einen Verticalschnitt nach *ab* des Grundrisses. Die Construction ist besonders für leicht brennbare Kiese geeignet. *B* ist der Ofenschacht; die Kiese werden durch die mit gut schließendem Deckel versehene Öffnung *f* in den Ofen geschüttet. Der sie tragende Rost *g*, welcher noch die Form eines Dampfkesselrostes zeigt, ist geneigt, um das Herausziehen der Abbrände durch die Thür *h* zu erleichtern. Die kleineren Stückchen fallen durch den Rost in den Aschenfall *A* und werden von Zeit zu Zeit durch die zugleich mit Löchern für den Luftzufluß versehene Thür *i* herausgezogen. Etwa 0,25 m über dem Rost ist die Stirnwand des Ofens mit einer horizontalen Reihe von Löchern *k* versehen, in welche Stopfbüchsen mit beweglichen runden Stangen von Eisen *l* eingelegt sind. Diese können zum Auflockern der Kiese gebraucht werden (was sie wohl in sehr unzureichender Weise thun werden); auch dienen sie beim Herausziehen der Abbrände zur Unterstützung des darüber liegenden Kieses. Die Thür

Fig. 40.



m dient zur Beobachtung der Verbrennung (welche man doch nur oben richtig beurtheilen kann) und zur Einführung von Eisenstangen, wenn die Kiese aufgebrochen werden müssen. Die größere Oeffnung *n*, ebenfalls mit Thür, dient zu demselben Zwecke, und auch zum Einsetzen der Salpetertöpfe in den Canal *C* (wegen des weiten Raumes von *B* eine sehr mühsame Arbeit, mit großer Gefahr

den Inhalt der Töpfe zu verschütten). Die Gase gehen durch *C* zunächst in den weiten Hauptcanal *D*, welcher in Freiberg über 100 m lang ist, in welchen sie

Fig. 41.

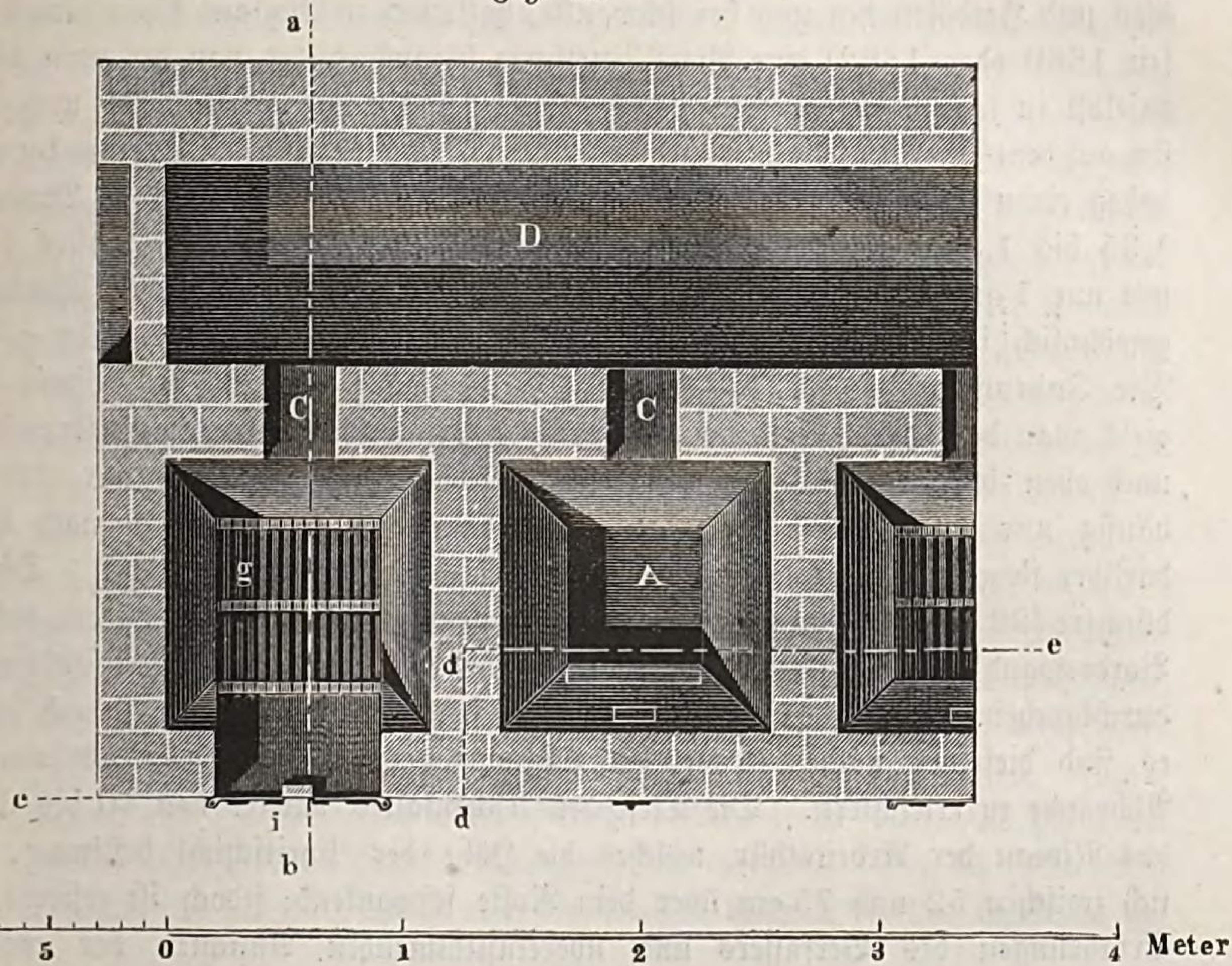
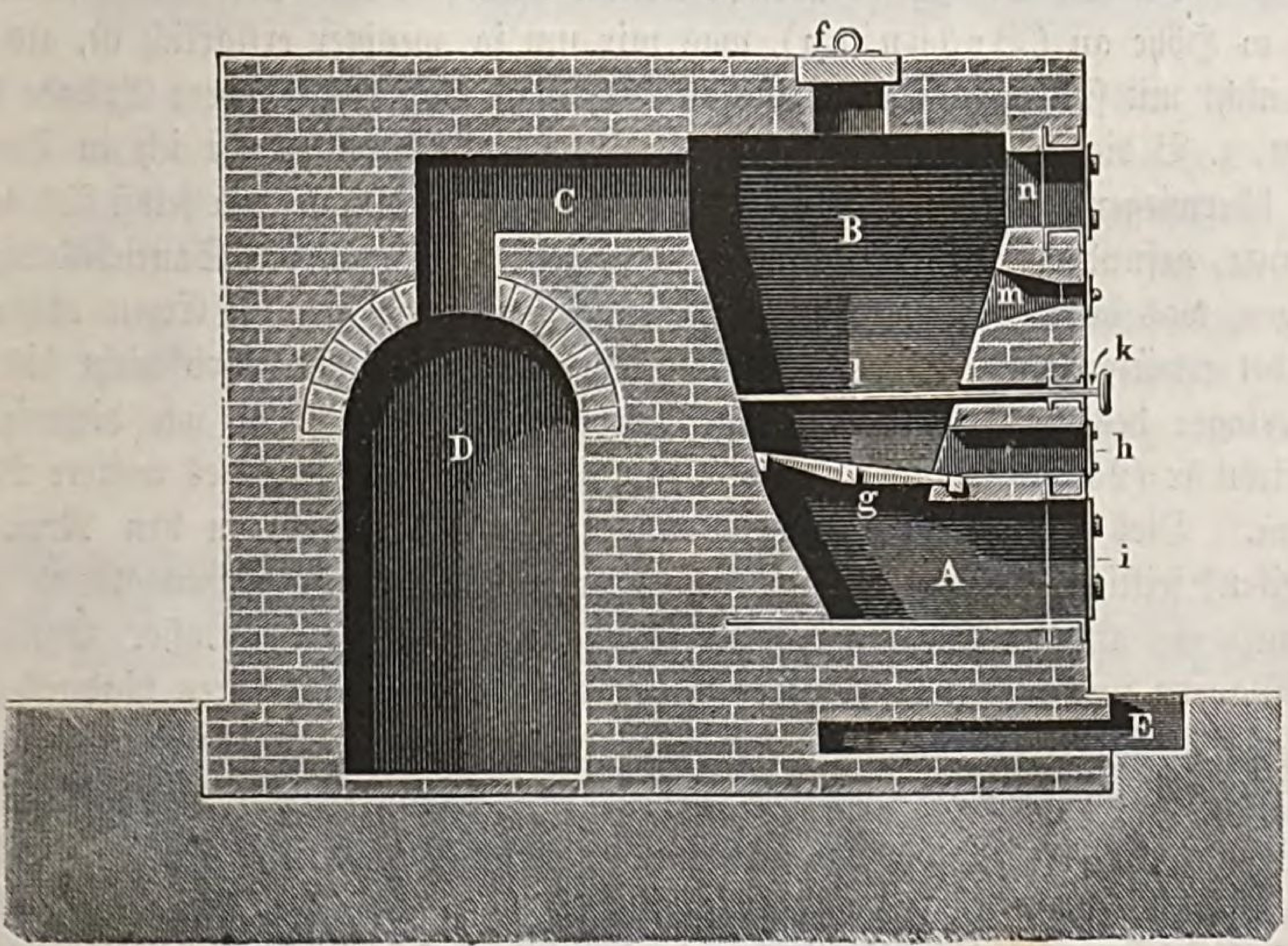


Fig. 42.



Flugstaub und besonders arsenige Säure absetzen, und von da in die Bleikammern. Der Canal *E* dient zur Abhaltung der Bodenfeuchtigkeit von den Kiesöfen.

Während man auf dem Continent noch zwischen den Extremen der Schachtöfen und Herdöfen hin und her schwankte, hatte sich in England schon längst (etwa seit 1860 oder 1862) eine Art Mittelform herausgebildet, von der man bis jetzt daselbst in keinem wesentlichen Stücke abzugehen Ursache gesehen hat und welche sich auf dem Continente immer mehr einbürgert. Die englischen „Pyrites burners" haben einen mäßigen Horizontalquerschnitt, etwa 1,20 bis 1,50 m Breite und 1,35 bis 1,8 m Tiefe (von vorn nach hinten) in der Ebene des Rostes (Oefen mit nur 1 qm Querschnitt, wie sie in mehreren neueren technischen Werken als gewöhnlich in England angegeben werden, hat der Verfasser nirgends gesehen). Die Innenwände des Ofens steigen zuweilen ganz senkrecht auf; öfters jedoch giebt man den beiden Seitenwänden und der Hinterwand eine kleine Erweiterung nach oben bis zur Höhe der Arbeitsthür, jedoch kaum je mehr als $22^1/_2$ cm, häufig nur 15 cm der Breite nach, und halb so viel von vorn nach hinten; darüber steigen die Wände wieder senkrecht bis zur Gewölbehöhe auf. Die viel dünnere (22 cm), fast immer mit einer Gußeisenplatte von 25 bis 37 cm bekleidete Vorderwand steigt senkrecht auf und ist von den verschiedenen Arbeitsöffnungen durchbrochen. Der Aschenfall besitzt entweder senkrechte Wände oder, jedoch seltener, es sind dieselben nach unten etwas zusammengezogen, um das Ausräumen der Abbrände zu erleichtern. Die Tiefe des Aschenfalles variirt von 40 bis 60 cm; das Niveau der Arbeitsthür, welches die Höhe der Pyritschicht bestimmt, findet sich zwischen 52 und 75 cm über dem Roste schwankend; jedoch ist ersteres, nach Erfahrungen des Verfassers und übereinstimmenden Ansichten der englischen Techniker, zu wenig und letzteres zu viel, wenigstens bei Erzen von Durchschnittsqualität; das richtige Mittel liegt zwischen 61 und 71 cm, aber näher der oberen Grenze. In den Okerschen Fabriken wendet man nur eine Beschickungssäule von 0,47 m Höhe an (Bräuning), was mir um so weniger erklärlich ist, als man dort nicht mit sinternden Erzen zu thun hat; man mag wohl andere Gründe dafür haben, z. B die geringere Korngröße der Erze. Auch sonst habe ich in Deutschland überwiegend geringere Schichthöhen, gewöhnlich 50 cm und selbst bis 40 cm hinunter, gefunden; als Grund dafür wird meist die Furcht vor Sauenbildung angegeben, was durch die englischen Erfahrungen mit den gleichen Erzen als unbegründet erwiesen wird. Die Höhe vom oberen Niveau der Pyritschicht bis zum Widerlager des Deckgewölbes beträgt gewöhnlich etwa dasselbe wie diejenige der Arbeitsthür (24 bis 30 cm) und bis zum Scheitel des Gewölbes weitere 20 bis 23 cm. Dies Deckgewölbe selbst ist entweder (wie allgemein in den Newcastler Fabriken) seitlich gesprengt, also von einer gemeinschaftlichen Trennungswand zweier Brenner zur anderen, und es empfiehlt sich diese Art wegen großer Entlastung der Mauern und wegen bequemerer Arbeit durch die Arbeitsthüren hindurch; oder (wie in Lancashire gebräuchlich) von vorn nach hinten, was jedoch mehr nur in dem Falle anzurathen ist, wo zwei Reihen von Brennern mit der Rückseite an einander gebaut sind, und wo man dann das Gewölbe über beide Reihen zugleich, mit einer Stützwand in der Mitte, sprengt (s. Fig. 54 a. S. 151). Das Erbauen der Oefen in zwei mit dem Rücken aneinander stoßenden Reihen empfiehlt sich

übrigens, wo es die Localverhältnisse erlauben, auch bei seitlicher Sprengung der Gewölbe ganz entschieden; man spart dabei eine Rückwand vollständig, hält die Wärme besser zusammen, und kann einen gemeinschaftlichen Gascanal anwenden.

Der Gascanal befindet sich bei den englischen Brennern immer oben auf denselben, indem bei jedem derselben im Gewölbe ein Loch von etwa 10 bis 13 cm im Quadrat ausgespart ist, welches in den Canal führt. Diese Füchse sind nicht immer mit Registern versehen, sondern es ist oft nur durch allmälige Vergrößerung der Oeffnung bei größerem Abstande der Einzelöfen von dem Hauptcanal für gleichmäßigen Zug gesorgt. Der Canal sebst kann aus Ziegeln mit Theermörtel gemauert und mit Thonfliesen bedeckt werden; solider ist es jedoch, und in fast allen neueren Fabriken gebräuchlich, die Vorderplatte des Ofens gleich hoch genug zu machen, um auch mit für den Gascanal zu dienen; derselbe ist dann durch ein zweites, in etwa 15 bis 30 cm Entfernung über dem ersten angebrachtes Gewölbe gebildet, welches sich über die ganze Breite des Brenners fortzieht. Besondere Sorgfalt wird auf die Thüren verwendet, wie dies weiter unten bei den Specialzeichnungen ersichtlich sein wird.

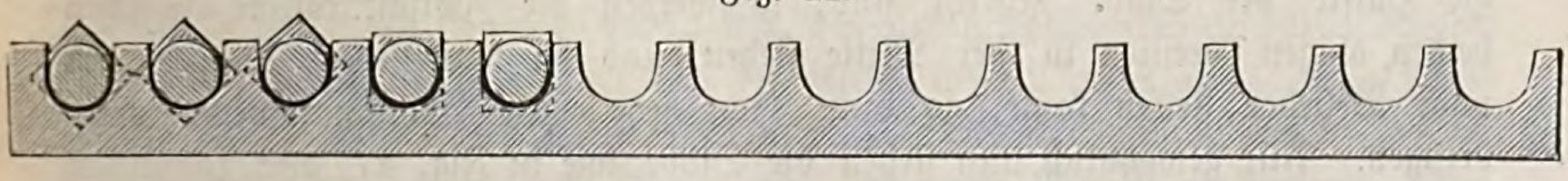
Die hauptsächlichste Eigenthümlichkeit der englischen Kiesöfen jedoch, und die, welche sich auch ohne ihre übrigen Constructionsdetails in fast allen continentalen Fabriken eingeführt hat, beruht auf der Anwendung von eckigen (meist quadratischen, seltener oblongen) Roststäben, welche in Lagern drehbar sind und je nach ihrer Stellung einen engeren oder weiteren Zwischenraum zwischen sich lassen. (Nach Hasenclever und Hofmann's amtl. Bericht 1875, I, S. 158, sind schon seit 1848 drehbare Roststäbe in Frankreich angewendet worden.) Fig. 43 stellt einen solchen Roststab für sich dar, wobei man die Stellen bemerkt, welche kreisrund ge-

Fig. 43.



schmiedet resp. gegossen sind, um in den betreffenden Aushöhlungen der Rostträger mit Leichtigkeit sich drehen zu können. Bei Anwendung von Stäben, welche 50 mm im Quadrat halten, macht man sie meist von Schmiedeeisen (Quadrateisen); die oblongen Roststäbe, welche 50 × 75 mm im Querschnitt haben, und bei der Aufrechtstellung einen größeren Zwischenraum zwischen einander lassen, eignen sich eben darum besser für gröber zerbrochene Kiese, und sind meist gegossen. Die Roste ruhen auf gußeisernen Trägern von der Gestalt, wie sie Fig. 44 zeigt;

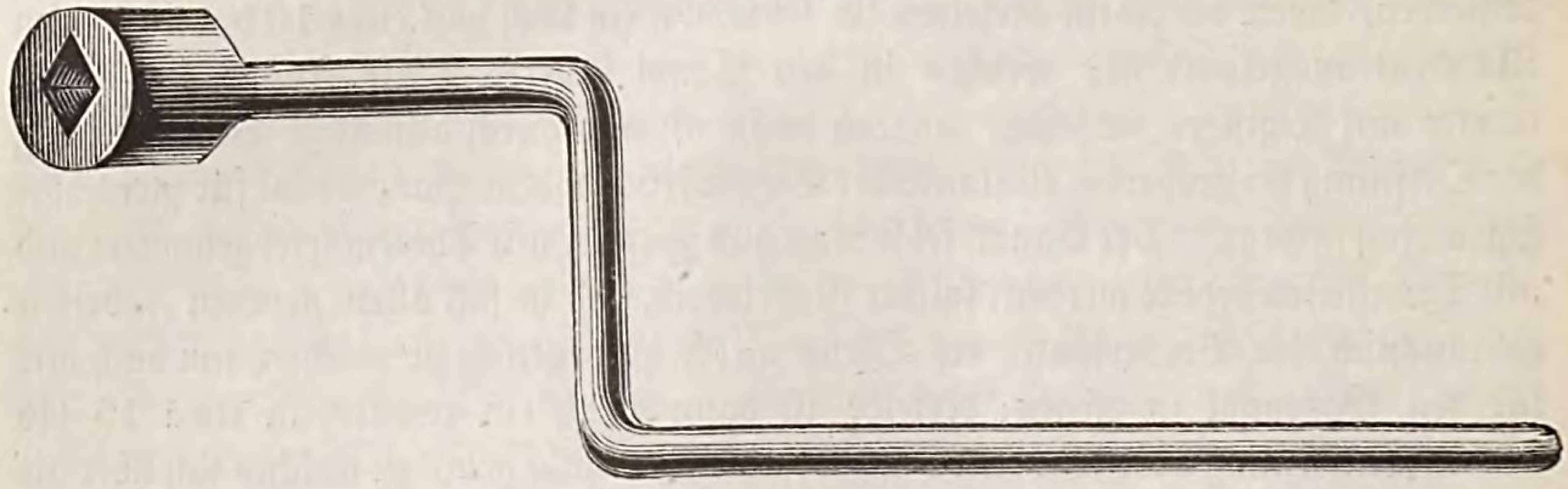
Fig. 44.



es sind davon bei den flacheren Oefen (1,35 bis 1,50 von vorn nach hinten) zwei, bei den tieferen (1,60 bis 1,80) zuweilen drei angebracht, wonach sich natürlich auch die Zahl der zum Rotiren abgerundeten Stellen an den Roststäben richtet. Um die letzteren nicht zu schwächen, wird der Durchmesser der runden Stellen bei den quadratischen Stäben fast ganz gleich der Seite des Quadrates, bei oblongen

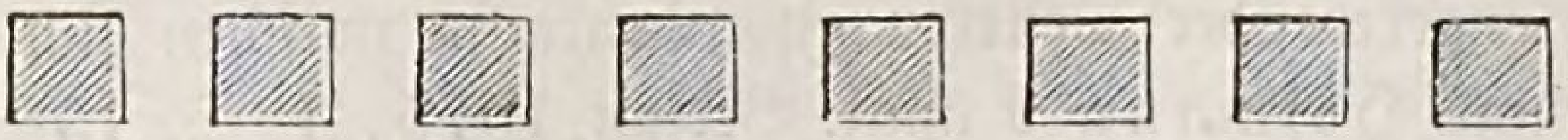
natürlich nur gleich der Schmalseite gemacht. Jedenfalls bleibt das vorderste Stück des Roststabes, wo es aus dem Rostträger hervorsteht, quadratisch resp. oblong, damit es mit einem entsprechenden Schlüssel, Fig. 45, gefaßt und der Stab

Fig. 45.



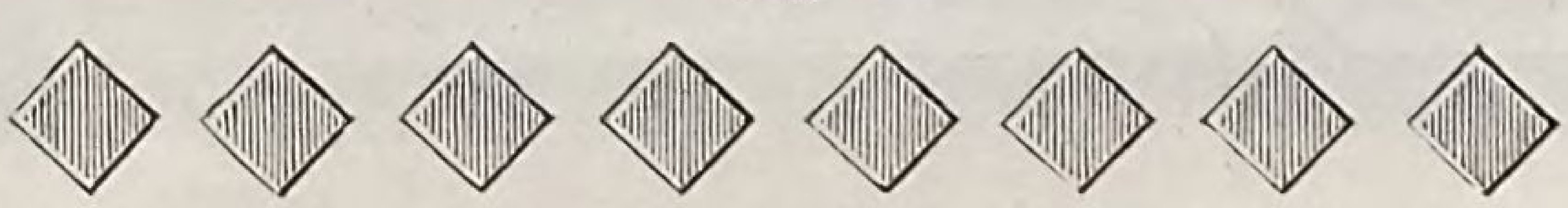
dadurch um seine Axe gedreht werden kann. Die Zwischenräume zwischen den Roststäben sind meist so angeordnet, daß sie bei Stäben von 50 cm im Quadrat etwa ebensoviel betragen, wenn die Stäbe in der Lage wie in Fig. 46 stehen; dagegen

Fig. 46.



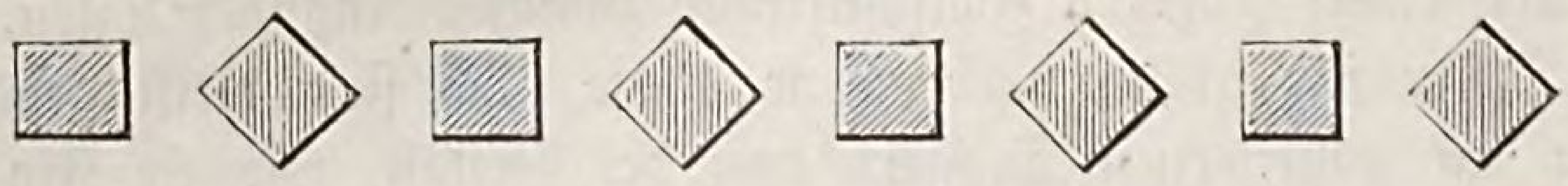
wenn die Stäbe um 90° gedreht sind, wie in Fig. 47, werden die Zwischenräume nur etwa 32 cm betragen. In einem anderen Beispiele aus der Praxis war

Fig. 47.



der Durchmesser der Stäbe 32 mm, die lichte Entfernung in der geraden Stellung 36 mm, in der schiefen 25 mm. Wenn endlich die Lage wie in Fig. 48 ist, wo

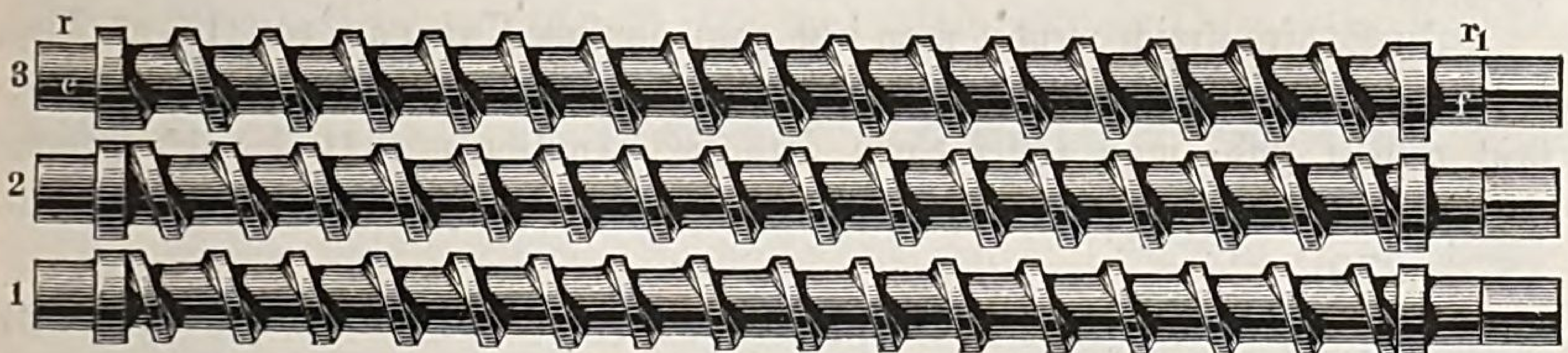
Fig. 48.



die Hälfte der Stäbe gedreht sind, so werden die Zwischenräume zwischen beiden obigen Grenzen in der Mitte stehen, und da man jeden Stab einzeln nach Belieben stellen kann, so kann man sehr viele Combinationen hervorbringen. Für gewöhnlich nun stehen die Stäbe wie in Fig. 47, also sämmtlich mit der Diagonale in der Horizontalebene, oder mit möglichst engen Zwischenräumen, so daß die Kiesstücke nicht durchfallen können; sobald man aber einen Theil des Kieses entleeren will, faßt der Arbeiter mit dem Schlüssel das vordere Ende eines Stabes und dreht ihn einigemale hin und her. Dabei wird einmal eine Art zerbrechende Wirkung auf die zwischen die Oberfläche der Stäbe kommenden,

ohnehin ziemlich morschen Abbrände ausgeübt, ferner werden die Zwischenräume momentan erweitert, und drittens wird beim Herumbewegen der Stäbe das zwischen ihnen steckende gewaltsam nach unten herausgedrückt; man muß also ziemliche Kraft dabei anwenden. Zugleich wird durch die Action des Schlüssels die Kiesschicht bis auf einige Höhe aufgerüttelt und gelockert. Der Arbeiter geht nun von einem Stab zu dem anderen, wobei er übrigens meist je einen überspringt und schüttelt sie nach Augenmaß so, daß eine gleiche Menge von Abbrände über die ganze Oberfläche der Rostfläche entleert wird; was durchgeht, bleibt zunächst in dem Aschenfall liegen bis die Zeit kommt (einmal alle 24 Stunden), die unterste Thür aufzumachen und den Abbrand fortzunehmen. Eine neue Form von Roststäben, welche sehr große Vorzüge vor den gewöhnlichen eckigen Stäben haben sollen, ist von W. Helbig angegeben worden (Dingl. Journ. CCXXVII, 67) und wird in Fig. 49, veranschaulicht. Sie ist die eines schraubengangförmig

Fig. 49.



eingedrehten Stabes von rechteckigem oder länglich elliptischem Querschnitt, oder die eines Rundstabes mit einem fest aufliegenden Schraubengewinde von geeignetem Querschnitt, am besten von Gußeisen. Die Steigung und der Querschnitt der Schraubengewinde richtet sich nach der Maximal- und Minimalkorngröße des Kieses, für welchen der Rost verlangt wird. Die Ansätze *r* und *r*, schützen den Stab vor dem Herausfallen aus seinem Lager. *c* ist der hintere Lagerzapfen des Roststabes, *f* der vordere mit quadratischer Verlängerung zur Aufnahme des Schlüssels. Die Zeichnung zeigt die Roststäbe in den verschiedenen Lagen zu einander. Stehen sie zu einander wie 1 zu 2, so bieten sie die kleinsten, wie 2 bis 3, die größten Oeffnungen. In beiden Fällen ist die freie Rostfugenfläche gleich groß, abweichend von den bisher gebräuchlichen Rosten. Nach Helbig besitzt seine Construction folgende Vortheile (welche zum Theile aber den gewöhnlichen Roststäben ebenso eigen sind): Die Roststäbe drehen sich wegen ihres kreisförmigen Querschnittes leichter; dabei findet kein Heben und Aufrütteln der Kiesschicht statt, und in Folge davon kein Voreilen unvollständig gerösteten Kieses. (Meines Erachtens ist das Aufrütteln des Kieses beim Drehen gerade wünschenswerth, um Zusammensetzen zu vermeiden.) Bei Klemmung durch größere Stücke kann man diese durch Anwendung von mehr Gewalt zerkleinern. Der Kies röstet sich wegen des gleichmäßigen Niederganges sehr gleichmäßig ab. In Folge der eigenthümlichen Auflagerung der Kopfenden kann keine Luft dort, also seitlich vom Roste, eintreten. Ohne Drehung fällt kein Kies heraus. Der nachtheilige Einfluß des Zerspringens der Kiese sei aufgehoben (wieso?). Daß bei jeder Stellung der Stäbe die Rostoberfläche stets gleich bleibt, ist von großer

Wichtigkeit für die Gleichmäßigkeit der Abröstung. Man soll mit diesen Rosten Graupen ebensogut wie mit dem Walter'schen Ofen (s. unten) abrösten können.

Sehr angenehm, aber selten zu finden, weil es eine complicirte Anlage auf und unter der Hüttensohle bedingt, ist es, wenn der Aschenfall tief genug ist, um einen eisernen Wagen einführen zu können, dessen Oberfläche der ganzen Oberfläche des Rostes gleich ist; natürlich muß dann auch die Thür des Aschenfalles über dessen ganze Breite und Höhe laufen. Die Abbrände fallen dann direct in diesen Wagen und können im Augenblicke herausgefahren werden; für gewöhnlich muß man sie mit Handarbeit herauskratzen, während welcher Zeit natürlich, bei offenstehender Thür, viel falsche Luft in den Brenner tritt. Diese Einrichtung findet sich z. B. in Hasenclever und Helbig's Ofen, Fig. 61 u. 62; auch in den Oker'schen Fabriken (Bräuning). Wo nicht zwei Reihen von Oefen Rücken an Rücken gebaut sind, kann man auf der einen Seite beschicken, auf der anderen entleeren. Besonders erhebliche Vortheile bietet diese Einrichtung nicht, und sie nimmt viel Platz ein.

In Südfrankreich wendet man jetzt ganz ähnliche Oefen an, von 1,8 m Tiefe, 1,2 qm Rostoberfläche und 0,04 m Abstand zwischen den Rosten, wenn sie vertical gestellt sind; man röstet darin Stückkies gemischt mit 10 bis 15 Procent „Klütten“ bis auf zwei bis drei Procent Schwefel ab (Favre, Monit. Scient. 1876, 270).

Um nicht während des Schüttelns der Roststäbe den ganzen Aschenfall öffnen zu müssen, ist bei allen besseren Oefen die Einrichtung getroffen, daß in der Vorderplatte des Ofens ein Schlitz angebracht ist, durch welchen die nicht ganz bis vorn reichenden Roststäbe zugänglich sind; für gewöhnlich ist der Schlitz mit einer (besser in zwei horizontal nebeneinander befindliche Hälften getheilten) Thür bedeckt, welche nur während des Schüttelns geöffnet wird.

Sämmtliche Thüren, zum Beschicken, Umarbeiten, Schütteln der Roststäbe und Ausräumen der Abbrände, laufen entweder in Nuthen horizontal hin und her, oder sie sind, was noch besser ist, auf Angeln gehängt, und der an die Vorderplatte angegossene Thürrahmen ist nach unten und manchmal auch nach der einen Seite schief hervortretend gemacht, so daß die Thür durch ihr Gewicht fest auf ihm aufliegt; da sowohl der Thürrahmen, als die auf ihn zu liegen kommenden Ränder der Thür selbst abgehobelt sind, so schließen die Thüren ohne weiteres beim Auflegen fest und gasdicht, während man bei den Schieberrahmen immer dicken Kalkbrei zur Hand haben muß, um die Fugen zu dichten.

Sämmtliches Mauerwerk, soweit es von der Hitze berührt wird, also die Wände oberhalb der Roste, das Gewölbe und der Gascanal, ist mit einem Futter von hartgebrannten, feuerfesten Ziegeln angelegt; die Gesammtstärke desselben beträgt vorn einen Ziegel, hinten (oder als Zwischenwand zweier Längsreihen) zwei Ziegel; die Seitenwände, welche je zwei Oefen in der langen Reihe von einander trennen, sind $1^1/_2$ bis 2 Ziegel stark, nehmen aber nach oben auf einen Ziegel ab. Das Gewölbe braucht nur halbe Ziegelstärke zu haben. Als Mörtel dient feuerfester Thon, wie gewöhnlich bei Feuerbauten; in den kälteren Theilen, z. B. bei aus Ziegeln vertical gebauten Gasschächten, Canälen &c. hält dieser nicht so gut, als Theermörtel (aus dick eingekochtem Theer und Sand).

Selbstredend sind die Oefen stark verankert, entweder durch besondere Säulen mit Zugstangen, oder durch an die Vorderplatten angegossene Verstärkungsrippen (Fig. 52) mit Löchern für die Zugstangen versehen.

Die Ansichten, wie tief man (von hinten nach vorn) die Kiesbrenner machen solle, gehen ziemlich auseinander. In der Mehrzahl der Fälle findet man kleinere Oefen, mit etwa 1,35 bis 1,55 m lichter Weite von der Arbeitsthür bis zur Rückwand; die dafür angegebene Ursache ist die, daß man bei größerer Länge der Roste sie nicht mehr so gut bedienen könne, und ferner, daß in einem größeren Ofen die neu aufgetragene Kiesschicht zu flach liege (die Tiefe der ganzen Kiesschicht, einschließlich der früheren, aber noch nicht ganz ausgebrannten Chargen, wird dadurch nicht beeinflußt). Der Verfasser hat aber viele Jahre lang mit größeren Oefen (von 1,80 m lichter Weite von der Arbeitsthür bis nach hinten) gearbeitet, und dabei bessere Resultate der Abröstung erzielt, als fast sämmtliche der vielen Nachbarfabriken, welche mit den kleineren Oefen arbeiteten. Allerdings konnte er die gewöhnliche 24stündige Beschickung des Brenners (7 Centner = 360 kg) nur in einer Post aufbringen, während man sie bei den kleineren Oefen in zwei Posten alle 12 Stunden einbringt und es behaupten viele Praktiker, daß die 12stündige Beschickung bei entsprechender Umarbeitung vortheilhafter sei, doch mußten einige derselben gerade in die Fabrik des Verfassers kommen, um zu sehen, wie er es anfinge, da ihre Resultate nicht zufriedenstellend waren. Dagegen ist es ein entschiedener Mißgriff, wenn man auf der größeren Rostfläche auch mehr Pyrit durchsetzen will, z. B. 4 bis 500 kg. Dies geht nur allenfalls bei sehr armen Erzen, wie sie jetzt nur noch ganz local zur Verwendung kommen; reichere, namentlich kupferhaltige Erze, werden durch die zu große Hitze ganz sicher ins Schlacken kommen, und dem Fabrikanten die größte Verlegenheit bereiten. Als Resultat vieljähriger Erfahrung möchte der Verfasser die Rostfläche von 1,35 × 1,72 m (eingerechnet die vorstehenden Enden bis zur Frontwand) und Schichthöhe von 67 cm bei einmaliger Beschickung in 24 Stunden mit 357 kg reichhaltigem Kies (spanischem 48proc. Erz) für ein sehr günstiges Verhältniß erklären.

Das eben erwähnte Verhältniß ist nur = 154 kg 48proc. Pyrit pro Quadratmeter Rostfläche in 24 Stunden. Bei ärmerem, 40 bis 42proc. Kies, verbrannte der Verfasser allerdings für die gleiche Rostfläche 406 kg = 175 kg pro Quadratmeter und bei 38 bis 40proc. Kies sogar 457 kg = 198 kg pro Quadratmeter. Man geht wohl in England sehr selten über ein Maximum von 200 kg 48proc. Kies pro Quadratmeter Rostfläche (ich kann als genaue Zahlen einer der größten englischen Fabriken 173 und 192 angeben), während nach Hasenclever in den deutschen Fabriken, bei Anwendung von 44proc. Meggener Kies, die Verhältnisse 203 (als Minimum), 217, 232, 282, 294 und 317 kg pro Quadratmeter sind (Wagner's Jahresbericht für 1871, 212). Auch nach Bode (ditto f. 1874, S. 245) braucht man pro Quadratmeter bei Meggener Kies von 41 bis 42 Proc. 250 bis 312 kg; bei norwegischen und schwedischen Kiesen von 41 bis 42 Proc. 187 kg und weniger, bei Walliser Kies mit 35 Proc. Schwefel bis 450 kg in 24 Stunden. Nach Favre (Monit. Scient. 1876, 271) sei das von ihm beobachtete günstigste Verhältniß 270 kg von 40proc. Schwefel pro. Quadratmeter.

In den Oker'schen Fabriken beträgt nach Bräuning (a. a. O.) die Rostfläche der zu einem Kammersystem von 1854 cbm Inhalt gehörigen acht Kiesbrenner 21 qm, also 0,0113 qm pro Cubikmeter Kammerraum, bei 0,47 m mittlerer Höhe der Beschickungssäule. Man setzt darin an Kiesen oder ordinären Kupfererzen (bis 40 Proc. Kupfergehalt) täglich 3500 kg, gleich 166 kg pro Quadratmeter Rostfläche durch, was also mit den oben aus meiner eigenen Erfahrung angegebenen Zahlen viel besser, als mit denen von Hasenclever und Bode stimmt. Von ärmeren Erzen, mit 20 bis 30 Proc. Schwefelgehalt, setzt man natürlich auch dort weit mehr durch (215 bis 240 kg täglich pro Quadratmeter), aber meist nicht in Rostbrennern, sondern in Schachtöfen.

Es ist kaum nothwendig zu bemerken, daß die Pyritöfen immer in Gruppen angewendet werden. Gewöhnlich werden 12 bis 24 Oefen durch dieselbe Arbeiterschicht bedient, und müssen dann in der Art betrieben werden, daß jeder in regelmäßiger Reihenfolge daran kommt, wie dieses aus der Nothwendigkeit einer regelmäßigen Gasentwickelung von selber folgt. Man findet sehr häufig die Pyritöfen unterhalb der Bleikammern placirt; sie müssen in jedem Falle nicht nur durch ein Dach (wenn sie nicht unter den Kammern stehen) vor Regen geschützt sein, sondern dürfen auch nicht in einem seitlich offenen Raume stehen, da bei starkem Winde ihr Gang sonst ganz unregelmäßig ausfallen würde, einmal zu schnell, ein anderesmal so, daß das Gas unaufhaltsam aus den Thüren hinausdringt. Man wendet am besten leichte Mauern oder Bretterwände, mit nach dem Winde stellbaren Jalousieen an.

Wie die Zeichnungen der englischen Oefen ausweisen, ist jeder Ofen von dem anderen ganz unabhängig, und sie communiciren nicht miteinander, sondern nur durch den Fuchs im Gewölbe mit dem oberen Zugcanal. Jeder Ofen sollte dafür auch seinen eigenen Schieber haben, was man freilich nicht immer findet. Auf dem Continent findet man dagegen immer noch häufig die Einrichtung, daß die einzelnen Oefen nur durch niedrige Scheidewände von einander getrennt sind. Dabei ist eigentlich das ganze System ein großer Ofen, nur mit getheiltem Roste, aber man kann nicht, wie das in England geschieht, jeden einzelnen Ofen als Individuum behandeln und ihm nach Bedarf mehr oder weniger Zug nach dem Canal geben, oder ihn auch zu Reparaturen ausrangiren. Es ist also dieses System nicht empfehlenswerth, wo nicht, wie in dem eben angeführten Falle, ein besonderer Zweck damit verbunden ist.

In continentalen Fabriken, welche noch keinen Gloverthurm besitzen, ist es sehr üblich die Kammersäure bis auf 60° in Bleipfannen zu concentriren, welche auf den Pyritöfen stehen und durch deren sonst verloren gehende Hitze geheizt werden. Unter allen Methoden zur Concentration der Säure ist dieses, wie wir später sehen werden, die billigste, mit alleiniger Ausnahme des Gloverthurmes, und es liegt kein Grund vor, warum solche Pfannen nicht auch auf die beschriebenen englischen Oefen gesetzt werden sollten, wenigstens wenn diese einen über die ganze Breite des Ofens reichenden Gascanal haben. In England hat der Verfasser jedoch eine solche Einrichtung nie gesehen, auch noch vor der Zeit, als die allgemeine Einführung der Gloverthürme zur völligen Abschaffung aller Bleiconcentrationspfannen führte. Es wird aber doch dort in sehr vielen Fällen der

Raum auf dem Ofengewölbe nützlich verwendet, zum Trocknen von „Klütten“ aus Pyritstaub und dergleichen. Auch spricht, wie man sehen wird, immerhin Einiges gegen das Anbringen von Pfannen auf den Oefen.

Die Einführung der Salpetermischung (flüssige Salpetersäure wird in den großen englischen Fabriken noch heutzutage nicht verwendet) geschieht neuerdings fast durchgängig in der Weise, daß die Pyritöfen dadurch nicht leicht gestört werden können. Noch vor zwölf bis fünfzehn Jahren fand man sehr häufig die Salpetertöpfe zwischen die Oefen auf dazu angebrachte Pfeiler eingesetzt, wo also zwei Oefen communiciren mußten; man brachte dann in der Vorderwand besondere Thüren dafür an, und setzte die Salpetertöpfe in eiserne Schalen. Die Untersätze waren etwas nach vorn geneigt, um das überlaufende saure Sulfat nicht in die Oefen selber gelangen zu lassen. Dafür lief es dann zu den Beschickungsthüren hinaus, und gab ihnen ein höchst unsauberes Ansehen, und schließlich gelangte es doch sehr häufig in die Oefen selbst, mit den schon früher beschriebenen höchst unangenehmen Folgen. In allen besseren Fabriken findet man schon längst nicht mehr diese Form, sondern sämmtliche zu einem System gehörende Salpetertöpfe werden in einem besonderen „Salpeterofen“ (nitre-oven) aufgestellt, welcher factisch nur eine Ausweitung des Gascanals ist, und zuweilen noch über den Brennern liegt, zuweilen aber auf besonderen Fundationen hinter denselben angebracht ist. Das letztere Arrangement ist stets vorzuziehen, wo es immer angeht, denn wenn man auch jedenfalls eine Gußeisenplatte als Boden des Salpeterofens anbringt, welche das Ueberfließende nach außen ableiten soll, so kann man doch, wenn der Salpeterofen über einem oder mehreren Brennern angebracht ist, es längere Zeit übersehen, wenn die Platte gesprungen ist und das saure Sulfat dann in die Züge und durch diese in die Oefen fließt, bis schon großer Schaden angerichtet ist. Wenn dagegen die Einrichtung diejenige wie in Fig. 53 ist, wo übrigens statt der Salpetertöpfe eine bessere, später zu beschreibende Einrichtung angebracht ist, so fällt jede Gefahr der eben berührten Art vollständig weg.

Favre (Monit. scient. 1876, 271) berichtet allerdings, daß in den südfranzösischen Fabriken der Salpeter und die Schwefelsäure in eisernen Gefäßen von 0,80 m × 0,45 Grundfläche und 0,30 Tiefe eingeführt werden, welche auf der Brücke zwischen zwei Pyritöfen stehen. Dies beweist aber nur, daß die südfranzösischen Fabriken in dieser Beziehung hinter den Fortschritten der Technik zurückgeblieben sind, und Favre hebt selbst die damit verbundenen Uebelstände hervor, ohne aber des schlimmsten zu gedenken, nämlich des Ueberfließens in die Pyritöfen.

Es seien nun Zeichnungen verschiedener Constructionen von Pyritöfen gegeben, wie sie heutzutage in England üblich sind. Die Figuren 50 bis 52 zeigen eine einfachere Construction, wobei man mit Herdgußplatten auskommt, während die Frontplatten der Figuren 53 u. 54 schwierigere Gußstücke sind, und dabei durch die Hobelbank, Drehbank ꝛc. nachgearbeitet werden müssen; sie kosten deshalb doppelt so viel, sind freilich auch viel sauberer aussehend und namentlich darum reinlicher, weil kein Kalkmörtel nöthig ist. Uebrigens kommt es auch bei diesen Frontplatten vor, daß sie sich werfen, wo dann die Thüren nicht mehr dicht schließen und doch verkleistert werden müssen.

Fig. 50.

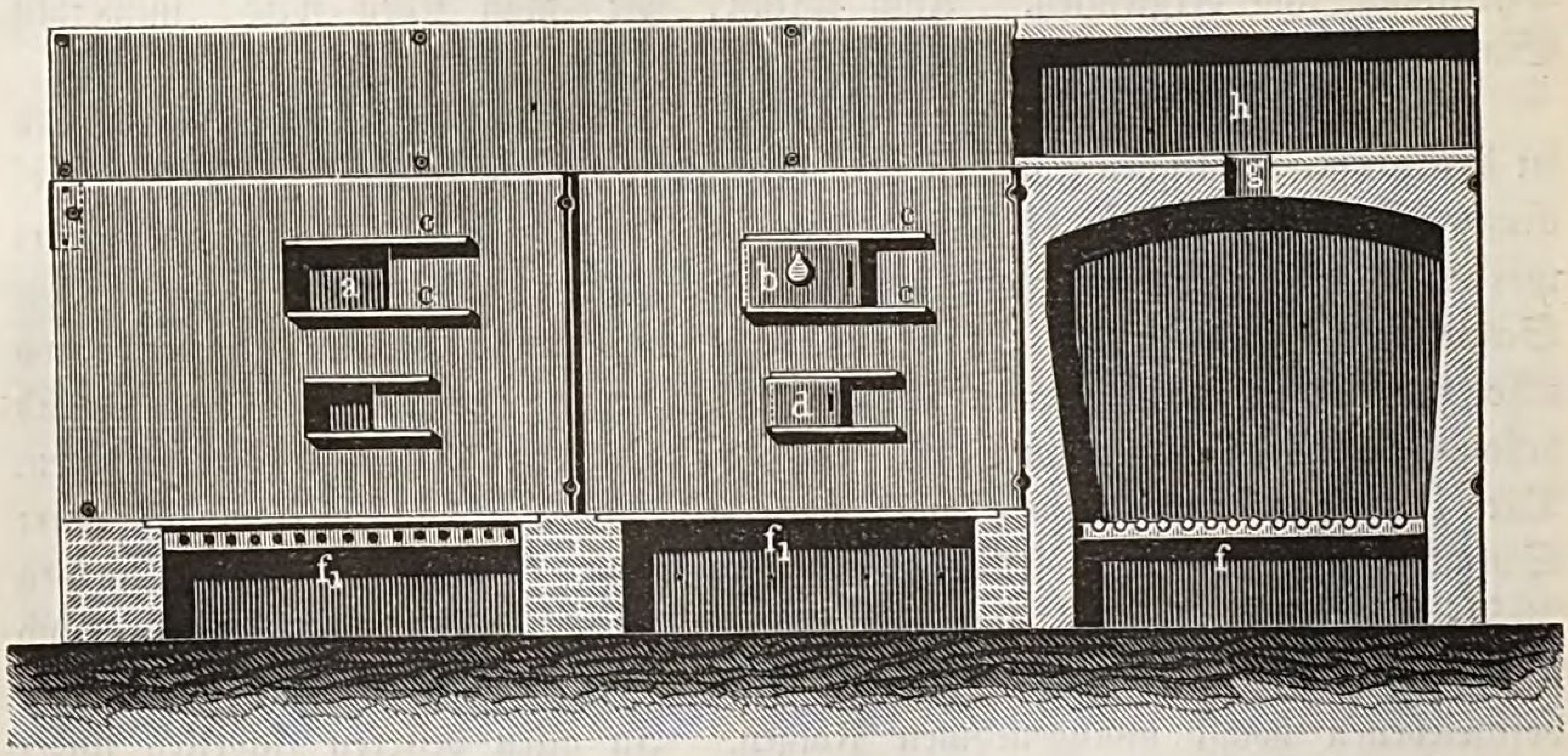


Fig. 51.

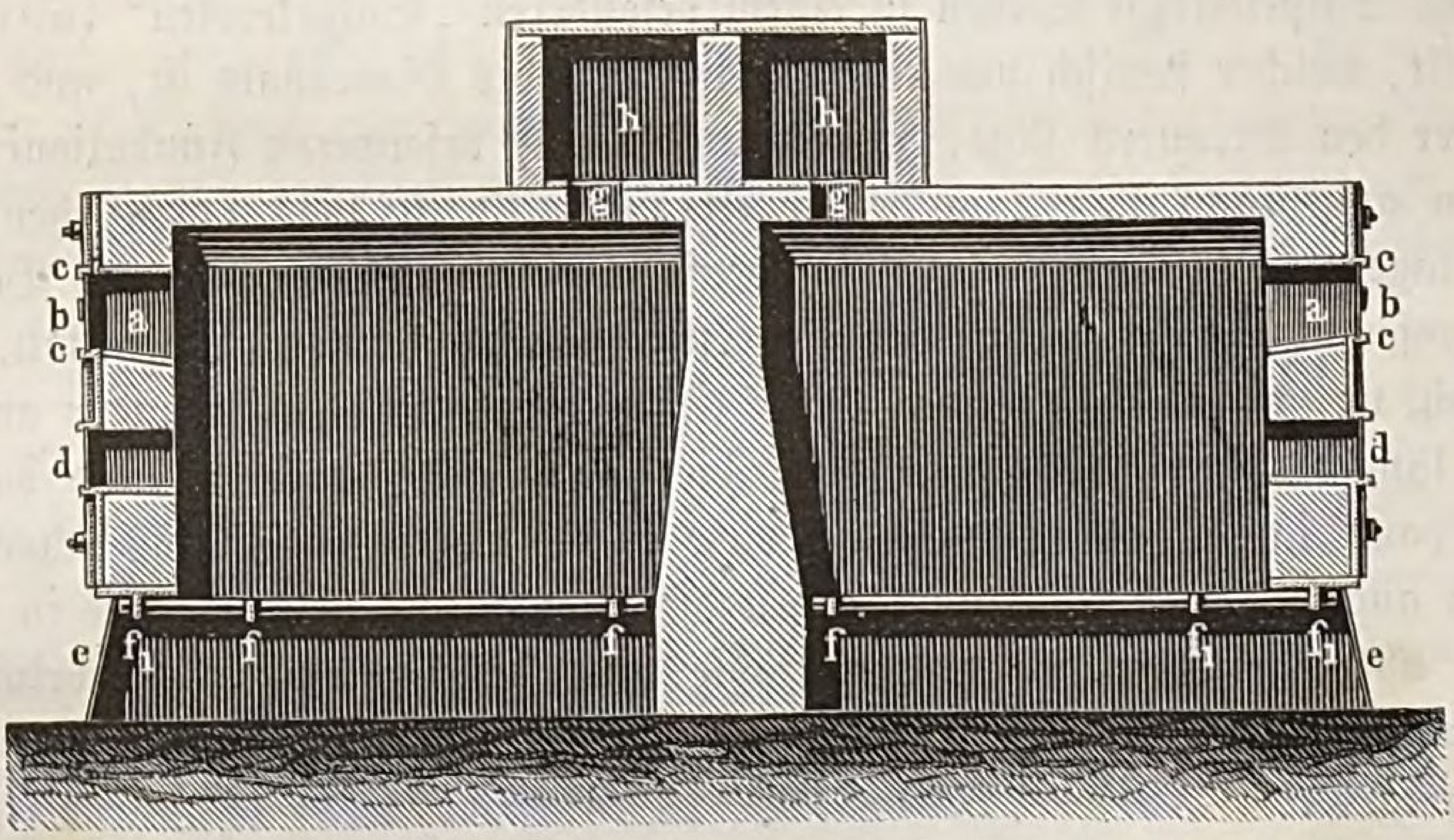
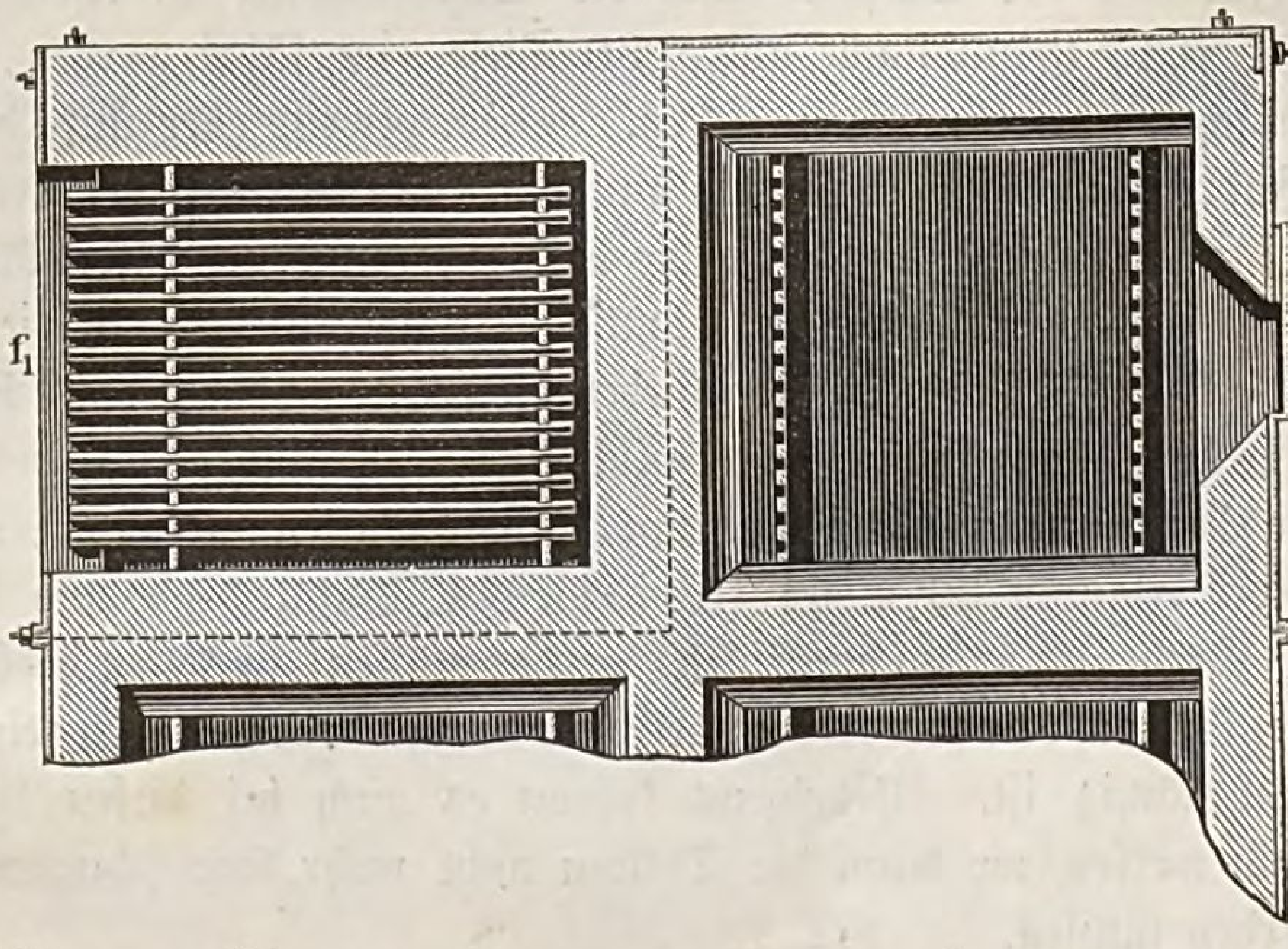


Fig. 52.

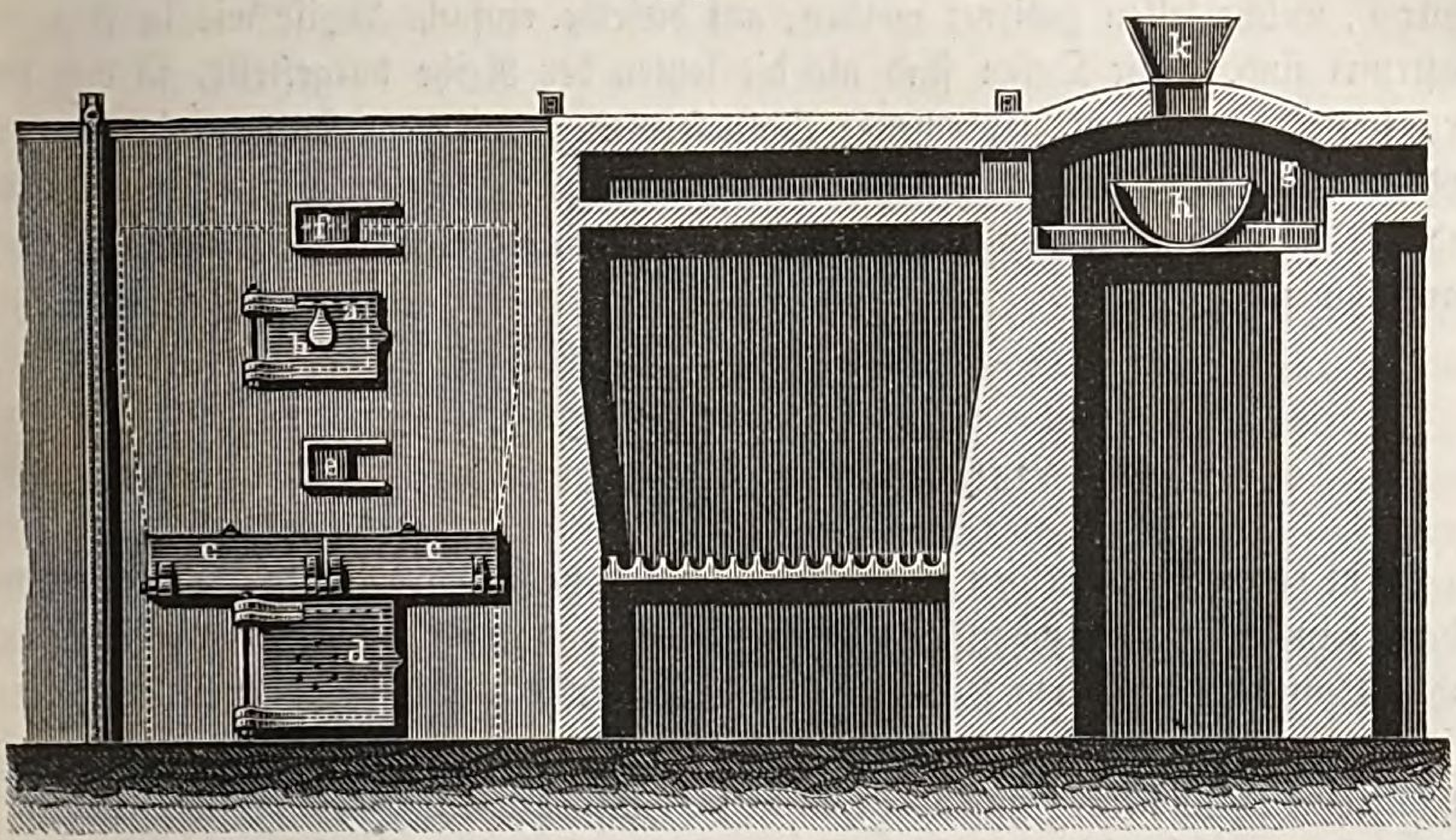




Maßstab für Fig. 50 bis 54. 1 : 50.

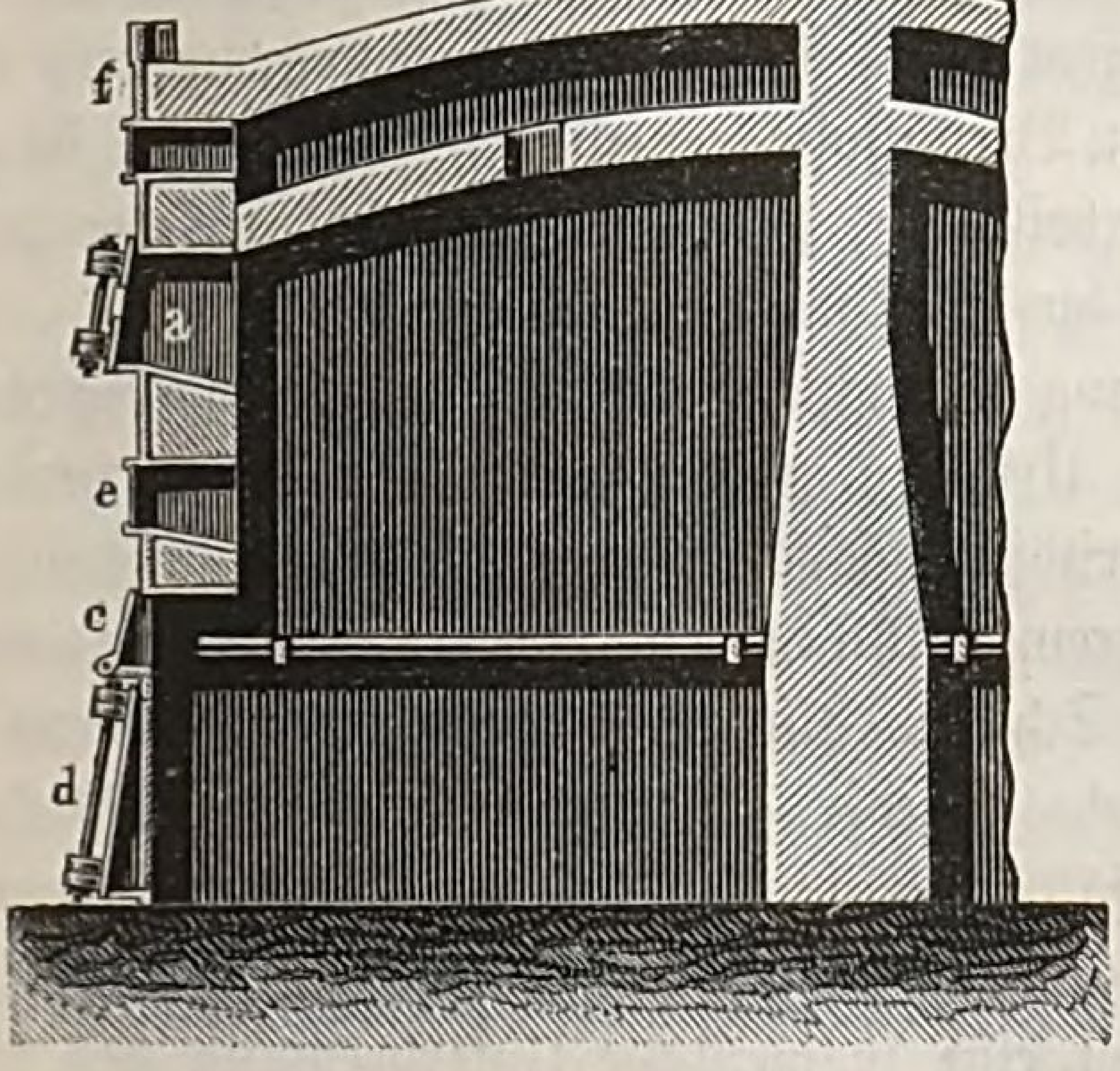
In Fig. 50 sind zwei Oefen in Vorderansicht und einer im Durchschnitt gezeigt; an dem ersten Ofen sind die Thüren der Arbeits- und Aschenöffnungen weggenommen. Fig. 51 ist ein Querdurchschnitt, welcher zeigt, wie zwei Ofenreihen aneinander gebaut sind. Fig. 52 ist ein Grundriß, wobei ein Ofen

Fig. 53.



gerade über dem Roste, die anderen in der Mitte der Thüröffnung durchschnitten gedacht sind. *a* ist die Arbeitsöffnung mit der Thür *b*, welche in den an die Frontplatte angegossenen, mit Nuthen versehenen Schienen *c c* geht. In ganz ähnlicher Weise geht die kleine, nur in Ausnahmefällen zu öffnende Thür *d*. Die entsprechenden Maueröffnungen sind durch Eisenplatten geschützt. *e* ist der bewegliche Deckel des Aschenfalles, mit Luftlöchern versehen. *f f* sind die Rostträger, deren vorderster f_1 zugleich die Bodenplatte für die Vordermauer trägt, und mit runden Löchern durchbohrt ist, während *f f* halbrund ausgeschnitten sind. Die Deckgewölbe sind parallel mit den Arbeitsöffnungen gespannt, sie sind durch die Füchse *g g* in Verbindung mit den Gascanälen *h h* gesetzt. Letztere sind, sowie der Ofenbau selbst, ganz mit gußeisernen Platten armirt und mit Thonfliesen bedeckt.

Fig. 54.



Eine etwas kostspieligere, aber vollkommenere Einrichtung zeigen Fig. 53 u. 54 in Vorderansicht, Längsdurchschnitt und Querschnitt. *a* ist die Arbeitsthür mit der Schiebeklappe *b* zum Beobachten des Ofeninnern; sie geht in Angeln

und liegt, wie man aus Fig. 54 sieht, auf einem an die Frontplatte angegossenen, schief nach unten hervorragenden Vorsprunge auf, wobei die Berührungsflächen glatt abgehobelt und geschliffen sind, um luftdichten Schluß zu gewähren. Ganz in derselben Weise sind die Thüren *cc* für die Roste und *d* für den Aschenfall gebaut, während die kleine Arbeitsthür *e* und die in den Zugcanal führende Thür *f*, welche selten geöffnet werden, auf dieselbe einfache Weise wie in Fig. 50 construirt sind. Die Oefen sind als die letzten der Reihe dargestellt, so daß sich der, später genauer zu besprechende Salpeterofen *g* mit dem Halbcylinder *h*, der Bodenplatte *i* und dem Trichter *k* unmittelbar daran schließen. Die Zeichnungen sind alle im Maßstabe von 1 : 50 angefertigt und die Dimensionen aus denselben abzunehmen.

Betrieb der Stückkiesöfen.

Um einen Stückkiesofen in Betrieb zu setzen, wird derselbe, wenn er neu erbaut sein sollte, in gewöhnlicher Weise durch ein langsames Feuer ausgetrocknet, und alsdann bis auf etwa 8 cm unter der Arbeitsthür mit schon abgeröstetem Erz gefüllt. Sollte man kein solches zur Disposition haben, so müßte man gewöhnliche Chausseesteine und dergleichen nehmen, die natürlich hinreichend weit zerbrochen sein müssen, um beim Hin- und Herdrehen der Roststäbe zwischen denselben durchzufallen. Man schließt den Schieber im Fuchs des Ofens und läßt die Arbeitsthür offen. Dann häuft man gewöhnliches Brennmaterial, Holz oder gute Stückkohlen, auf die Erzlage und zündet es an. Nach zwölf bis vierundzwanzig Stunden wird der Ofen und die oberste Erzlage Rothgluth angenommen haben; man zieht dann die gröberen etwa noch vorhandenen Kohlenstücke aus und giebt eine gewöhnliche Pyritcharge auf. Dieselbe wird sich in Kurzem durch die Hitze der Ofenwärme und der Erzunterlage und des noch vorhandenen Brennstoffes entzünden, und wenn sie in vollem Brennen ist, schließt man die Arbeitsthür, öffnet den Schieber, welcher zum Gascanal führt, und läßt die Gase in die Bleikammern strömen.

Hiermit ist nun der Proceß in Gang gebracht und wird nun regelmäßig ohne Unterbrechung fortgeführt, bis äußere Ursachen wieder einen Stillstand herbeiführen. Reparaturen sind in den Pyritöfen höchst selten nöthig; aber diejenigen der anderen Apparate können eher zu ihrem Stillstande nöthigen. In einigen wenigen Fabriken in England werden die Schieber alle Sonnabend um Mitternacht eingesteckt und erst Sonntag Mitternachts wieder aufgezogen; inzwischen bleiben natürlich alle anderen Oeffnungen sorgfältig verschlossen und der Ofen behält dabei seine Hitze so gut, daß die neuen Chargen sich ohne Weiteres entzünden, wenn sie eingebracht werden. Wenn es sich um eine momentane Unterbrechung des Betriebes für nicht über vier bis sechs Tage handelt, so gelingt es gewöhnlich in ähnlicher Weise, die Oefen warm zu halten, ohne sie wieder mit Brennmaterial aufzünden zu müssen.

Bei dem regelmäßigen Fortgange des Röstprocesses verfolgt man nun einen doppelten Zweck, aus welchem sich alle dabei zu beobachtenden Vorsichtsmaßregeln herleiten. Erstens will man den Schwefel des Pyrites so weit wie möglich ab-

brennen, und zweitens will man dabei eine gerade hinreichende Menge von Luft verwenden, nicht mehr und nicht weniger, als erforderlich ist, damit der Proceß der Schwefelsäurekammer sich in der günstigsten Weise vollzieht. Da dies die Nothwendigkeit mit sich bringt, außer der für die Verbrennung des Schwefels zu schwefliger Säure (die eigentliche Röstung) nöthigen Luft noch so viel einströmen zu lassen, um die Weiteroxydation zu Schwefelsäure zu ermöglichen, und da schließlich zur Erreichung des letzteren Zweckes immer noch ein gewisser Ueberschuß von Luft erforderlich ist, so wird man unter allen Umständen mehr als nöthig Luft einführen müssen, um sämmtlichen Schwefel des Pyrites zu verbrennen, und die beiden aufgestellten Bedingungen schließen sich demnach nicht gegenseitig aus. Dies gilt jedoch in aller Strenge nur vom Rohschwefel und von einem reinen Schwefelkies, welcher keine Zinkblende, Bleiglanz ꝛc. enthält, denn nur der erstere kann durch seine eigene Verbrennungshitze schon vollständig entschwefelt werden. Die Sulfate des Eisens, welche immer zum Theil als Zwischenproducte entstehen, zersetzen sich schon bei einer so verhältnißmäßig niederen Temperatur wieder in Eisenoxyd, Sauerstoff und schweflige Säure, oder in Eisenoxyd und Schwefelsäureanhydrid, daß die Hitze des Pyritofens dazu vollständig ausreicht. Schon etwas schwieriger ist dieses bei dem Schwefelkupfer; jedoch auch die Zersetzungstemperatur des Kupfersulfates liegt noch innerhalb der Rothgluth. Uebrigens liegt den Hütten, welche die Abbrände später auf nassem Wege auf Kupfer verarbeiten sollen, gar nichts an einer vollständigen Entschwefelung, sondern nur an einer mäßigen, nicht über vier bis höchstens sechs Procent Schwefel in den Abbränden gebenden. Dagegen wenn die Erze Zinkblende oder Bleiganz halten, welche sich beim Rösten in Zinksulfat oder Bleisulfat verwandeln, so kann im Pyritofen an eine vollständige Entschwefelung nicht gedacht werden; das Zink- und Bleisulfat zersetzen sich erst bei starker Weißgluth, also einer im Pyritofen gar nicht statthaften Temperatur, und sie werden daher großentheils im Rückstande bleiben. Ferner, wenn der Pyrit Gyps oder kohlensauren Kalk enthielt, so wird eine entsprechende Quantität Calciumsulfat im Rückstande bleiben müssen. Etwa vorhandenes Bariumsulfat würde als „unlöslich“ schon bei der Schwefelbestimmung im frischen Pyrit nicht berücksichtigt worden sein, und ebensowenig in den Rückständen.

Wenn man von sehr zink- und bleireichen Erzen absieht und nur die gewöhnlichsten Pyritsorten berücksichtigt, so wird man, bei recht guter Arbeit, in den Stückkiesöfen auf durchschnittlich drei bis vier Procent Schwefel in den Abbränden kommen. Ein geringerer Schwefelgehalt als drei Procent kommt im Durchschnitt des ganzen Jahres wohl in sehr wenigen Fabriken vor*); um so häufiger ist die Ueberschreitung der oberen Grenze, und viele Fabriken arbeiten mit sechs, ja acht Procent Schwefel und mehr in den Abbränden, während ihre Nachbarn in demselben Erze nur vier oder fünf Procent Schwefel lassen. Die Schuld davon kann entweder an den Oefen oder an der Arbeit liegen. Bei den jetzt gebräuchlichen schwefel-

*) Wenn man die einzelnen Fabrikanten, namentlich in Lancashire, fragt, so behaupten sie häufig, ihre Abbrände hielten nur zwei Procent; aber der Durchschnitt der Fabriken, wie ihn die Kupferhütten am sichersten ermitteln, ist 3,66 Schwefel (Wedding und Ulrich, Wagner's Jahresber. 1872, 156).

reichen Kiesen soll die Schichthöhe des Pyrits ungefähr 60 bis 71 cm betragen (s. S. 142). Wenn die Oefen so gebaut sind, daß der Pyrit weniger tief liegt, also früher durch Schütteln der Roste entfernt wird, als im ersten Falle, so wird derselbe leicht schlecht gebrannt herauskommen. Aber auch bei ganz richtig gebauten Oefen hängt es noch ganz von der Sorgfalt und Geschicklichkeit der Ofenarbeiter ab, ob die Röstung eine gute ist oder nicht. Wenn dieselben nicht das Erz täglich mehrere Male durch die Arbeitsthüren gut durcharbeiten, wobei sie sich sehr starker Brechstangen bedienen müssen; wenn sie dasselbe beim Chargiren in den Ofen ungleichmäßig vertheilen, statt es in einer von der Hinterwand und den Seitenwänden nach vorn regelmäßig um ca. 5 cm sinkenden Abdachung einzubringen; wenn sie das Schütteln der Roste ungleichmäßig vornehmen, so daß an einzelnen Stellen die Masse schneller herabgeht als an anderen; wenn endlich der Kies in zu groben Stücken aufgegeben wird, so kann man keine gute Abröstung erwarten. Außerdem aber hängt diese innig mit der Vermeidung von Sauenbildung zusammen, die auf der gleich zu besprechenden richtigen Luftzufuhr beruht.

Ob nun der Pyrit gut abgeröstet ist, das kann man schon großentheils mit bloßem Auge erkennen. Durch das Rösten schwellen die Stücke an und bersten an einigen Stellen auf; zugleich werden sie leicht und porös und nehmen natürlich die rothe Farbe des Eisenoxydes (bei kupferhaltigem Pyrit eine mehr schwarzrothe Farbe) an. Es müssen also die Abbrände, abgesehen von dem immer reichlich vorhandenen und meist hinreichend schwefelfreien pulverförmigen Theile derselben, aus leichten, porösen Stücken von der richtigen Farbe bestehen. Schon beim Aufheben der größeren Stücke wird man an ihrem Gewichte ihre Abröstung ungefähr abschätzen können, und noch sicherer wird man gehen, wenn man solche Stücke mit dem Hammer zerbricht und nachsieht, ob sie nicht einen Kern von ungeröstetem Kies in der Mitte enthalten. Auch die Gegenwart von vielen Schlacken (Sauen) auf dem Abbrandhaufen wird mit Sicherheit auf schlechte Abröstung deuten.

So wichtig auch solche empirische Kennzeichen sind, so wird man sich selbstredend mit ihnen in keiner guteingerichteten Fabrik begnügen, sondern eine Controle durch chemische Analyse eintreten lassen, was wenigstens zweimal wöchentlich, besser täglich, mit einem gut gemischten und verkleinerten Muster geschehen sollte. Bei dem Abbrand von Erzklein lassen ohnehin jene empirischen Kennzeichen ganz im Stiche, außer in den gröbsten Fällen. Die chemische Analyse der Pyritabbrände erfolgt ganz nach den S. 92 für die Pyritanalyse selbst beschriebenen Methoden. Obwohl es dabei nicht auf so große Genauigkeit ankommt, als bei den Pyritanalysen selbst, und abkürzende Methoden um so mehr am Platze wären, so scheint bis jetzt noch keine solche zu existiren, welche irgend verläßlich wäre. Selbst für diesen Zweck ist die Pelouze'sche Methode zu unzuverlässig, wie der Verfasser aus seiner eigenen Erfahrung und derjenigen einer Menge von früheren Collegen constatiren muß. Man kann übrigens, bei Anwendung des S. 94 beschriebenen Schnellfilters, eine Abbrandschwefelbestimmung in wenig über einer Stunde zu Ende führen, wenn man die höchst fein gepulverten Abbrände (2 bis 3 g) fünf Minuten mit heißem Königswasser behandelt, bis gerade zur Trockniß abraucht, mit etwas Salzsäure und viel heißem Wasser verdünnt, filtrirt und die

Schwefelsäure in der Lösung entweder volumetrisch oder auch selbst gravimetrisch bestimmt.

Der in den Pyritabbränden durch die Analyse vorgefundene Schwefel ist darin wahrscheinlich nicht als Doppeltschwefeleisen vorhanden, außer wenn durch grobe Nachlässigkeit ganz rohe Stücke oder rohe Kerne innerhalb großer Stücke mit in die Abbrände kommen. Aber auch die feinpulverigen oder ganz porösen, augenscheinlich voll abgerösteten Rückstände enthalten ja immer noch Schwefel, selbst bei ganz reinem Schwefelkies, frei von Blei, Zink und Kalk, und da man nicht annehmen kann, daß sie dann noch FeS_2 enthalten, so kann die Frage nur die sein, ob sie Einfachschwefeleisen, FeS, oder Sulfate des Eisens (am wahrscheinlichsten größtentheils basisches Ferrisulfat) enthalten, oder beide zugleich. Nach Scheurer-Kestner und Rosenstiehl (Bull. de la Soc. chimique, 1868, IX, p. 43; Wagner's Jahresber. f. 1868, S. 168) wäre darin nur Eisenmonosulfuret enthalten; sie geben zwei Analysen, von denen I Rückstand von einer guten Röstung, II bei einer zu heißen Röstung entstanden war, wo ein Schmelzen stattgefunden hatte. Beide sind von dem Pyrit von St. Bel bei Lyon, wovon die Stücken 46,1, das Klein 49,28 Schwefel enthielten.

		I		II
Feuchtigkeit		1,0		—
Eisenmonosulfuret		8,5		27,2
Eisen	5,4		17,3	
Schwefel	3,1		9,9	
Eisenoxyd		72,0		62,4 *)
Eisen	50,4		41,0	
Sauerstoff	21,6		21,4	
Quarz		18,5		10,4
		100,0		100,0

Nach diesen Analysen wäre gar kein Eisensulfat im Rückstand vorhanden, was aber sehr unwahrscheinlich ist, da man solches schon mit Wasser auslaugen kann (vergl. u. A. Bode, Dingl. Journ. CCXVIII, 327, und das Capitel über die Verhüttung der kupferhaltigen Kiesrückstände, wo auch weitere Analysen derselben von Philipps, Gibb, Bräuning, Wedding und Ulrich gegeben sind).

Richters (Dingl. Journ. CXCIX, 292) giebt folgende Analyse der Kiesabbrände aus der Fabrik Silesia zu Saarau:

*) Die Berechnung stimmt hier nicht; 62,4 Fe_2O_3 müßte 43,68 Fe enthalten.

Wasser	4,35
Eisen	43,36
Mangan	0,16
Kieselsäure	13,92
Thonerde	4,84
Kalk	0,02
Zinkoxyd	8,83
Schwefeltrioxyd	4,35
Schwefel	1,53
Sauerstoff und Verlust	18,64
Nickel und Arsen	Spuren
	100,00

Eine andere etwas bunt aussehende Analyse ist von Phipson von einem irländischen Kiesabbrande gemacht worden (Chemical News 1868, vol. XVIII, p. 29):

Zinkoxyd	5,50
Kupferoxyd	2,86
Manganoxyd	1,60
Nickel und Kobaltoxyd	0,12
Kadmiumoxyd	0,01
Bleioxyd	1,67
Antimonoxyd	0,04
Eisenoxydul	1,17
Thonerde	3,25
Schwefel	2,60
Thallium	Spuren
Indium	Spuren
Gangart	15,00
Eisenoxyd	65,99
Kalk	0,11
Magnesia	0,08
	100,00

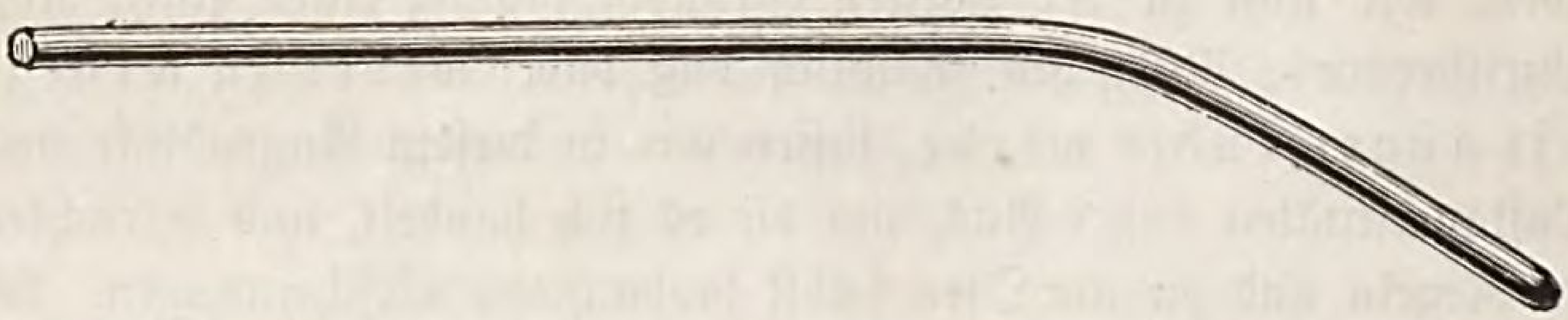
Alles, was über das zu erstrebende Maximum des Schwefelgehalts in den Abbränden gesagt worden ist, bezieht sich nur auf das Rösten von eigentlichen Pyriten, d. h. Erzen, welche ganz wesentlich Doppeltschwefeleisen enthalten, und welche ausschließlich als Rohmaterial der Schwefelsäurefabrikation gewonnen werden; bei diesen sind also die Abbrände, mit wenigen Ausnahmen, so gut wie ganz werthlos. Genau in dieselbe Kategorie gehören noch diejenigen kupferhaltigen Pyrite (mit ca. 4 Proc. Cu), welche auf ihr Kupfer nur durch nasse Verhüttung der Abbrände verarbeitet werden können; auch für sie gelten die oben angegebenen Verhältnisse für den Schwefel in den Abbränden. Ganz anders aber steht es mit einer Anzahl von Erzen, bei denen die Röstrückstände durchaus in erster Linie, als das eigentlich bezweckte Product stehen, und bei denen die Röstgase nur als Nebengewinn, ja oft nur um sich ihrer

zu entledigen, in Schwefelsäure übergeführt werden. Dahin gehören Zinkblende, Kupferkies, Rohsteine u. dergl. Bei diesen ist ein Abrösten auf das oben angegebene Minimum von Schwefel zum Theil nicht möglich, zum Theil (z. B. bei Kupferkiesen) gar nicht erwünscht, und gelten eben für jeden Fall bestimmte Regeln, welche aber nicht mehr in das Gebiet der Schwefelsäurefabrikation, sondern der Metallurgie fallen. Uebrigens ist es auch in solchen Fällen, wo ein Schwefelgehalt für die weitere metallurgische Arbeit nöthig ist, vom Standpunkte der Schwefelsäurefabrikation rationeller, zur Ersparniß von Lohn, Brennerraum ꝛc. das in Arbeit genommene Product in den Kiesöfen möglichst vollständig abzurösten, und den nöthigen Schwefelgehalt nachträglich durch Zumischung von etwas ungeröstetem Material zu ergänzen. So verfahren z. B. die hydrometallurgischen Kupferhütten, wenn ihnen die Abbrände zu weit entschwefelt zukommen.

Indem wir nun zu der zweiten Grundbedingung eines guten Röstprocesses in den Pyritbrennern übergehen, nämlich daß dabei weder zu wenig noch zu viel Luft angewendet werde, lassen wir in diesem Augenblicke noch die absoluten Luftquantitäten außer Acht, um die es sich handelt, und betrachten nur die praktischen Regeln und die am Ofen selbst beobachteten Erscheinungen. Wenn man zu wenig Luft zuläßt, sei es, daß nicht genug Löcher in der Aschenfallthür offen sind, daß der Schieber im Fuchs nicht hinreichend weit geöffnet ist, daß die Röhren durch Flugstaub verstopft sind, oder daß im ganzen Kammersysteme aus irgend welcher Ursache nicht genügend Zug vorhanden ist, so wird dieselbe Erscheinung eintreten können, wie bei den Schwefelöfen, wenn daselbst die Hitze zu groß ist; es wird nämlich Schwefel als solcher sublimiren und sich in den Zugcanälen, Flugstaubkammern, dem Gloverthurm, oder in den Kammern selbst absetzen. Noch häufiger und wichtiger aber ist es, daß sich bei ungenügendem Luftzutritt die schon erwähnten Schlacken oder Sauen bilden. Dieselben bestehen, wie u. A. Scheurer-Kestner und Rosenstiehl gezeigt haben (vergleiche Seite 155) zum großen Theile aus Eisenmonosulfuret, FeS, welches sich ja bekanntlich bei der Erhitzung von FeS_2 bei Luftabschluß (oder ungenügendem Luftzutritt) neben freiem Schwefel bildet. Es ist leicht schmelzbar, und sintert in Pyritöfen zu mehr oder weniger großen Schlackenkuchen, den „Sauen", zusammen, auf welche die Luft gar nicht mehr einwirkt. Das Schwefelmonosulfuret schmilzt um so leichter zu Sauen zusammen, als bei ungenügendem Luftzutritt, wo die Abkühlung durch überschüssige Luft fehlt, local größere Hitze entwickelt wird, als bei voller Speisung mit Luft. Die Sauen schließen aber meist auch etwas frischen Pyrit mit ein, und verursachen schon durch den in ihnen selbst enthaltenen Schwefel einen Verlust. Ein weiterer noch viel größerer Verlust aber entsteht dadurch, daß da, wo sich eine solche Sau befindet, der Durchgang der Luft verwehrt ist und dann die Röstung des darüber und darunter befindlichen Pyrits höchst unvollkommen stattfindet. Die Hitze wird vielmehr local vermehrt und weiter nach unten getrieben, als es sein sollte; die Verbrennungszone wird dadurch weiter nach unten verlegt, und der Pyrit fällt beim Dechargiren der Abbrände zum Theil im rohen Zustande mit durch. Wenn sich Sauen im Ofen gebildet haben, so kommen sie naturgemäß beim Ausräumen der Abbrände allmälig weiter herab, und würden sich schließlich auf den Rost legen und denselben an der betreffenden Stelle ganz

verstopfen. Dazu darf man es freilich nicht kommen lassen. Ein irgend sorgfältiger Arbeiter wird schon nach dem Dechargiren, ehe die neue Post Erz eingegeben wird, die Oberfläche des alten Erzes gut umarbeiten, und dabei herausfinden, ob Sauen vorhanden sind, die sich meist nahe an der Oberfläche bilden; es ist dann noch leicht, sie mit Haken an die Oberfläche zu bringen und aus der Arbeitsthür herauszuziehen. Wenn man sie freilich anfangs übersehen hat und sie schon tiefer gesunken sind, wobei sie sich immer mehr vergrößern, so ist ihre Entfernung schon schwerer. Man muß dann mit einer sehr großen und schweren Brechstange von bestem, zähem Eisen (man hat deren von 4 m Länge und 5 cm Dicke), welche in der in Fig. 55 gezeichneten Weise gebogen ist, in den Ofen durch

Fig. 55.



die Arbeitsthür einfahren, so lange darin arbeiten, bis man mit der Spitze *a* unter den Schlackenkuchen gekommen ist, und denselben durch die vereinigte Kraft mehrerer Männer, welche auf das Ende *b* wirken, in die Höhe zu heben suchen, trotz des Widerstandes der darüber lagernden Pyritmasse. Diese Arbeit ist eine sehr unangenehme, anstrengende und schwierige. Die in fast allen Pyritbrennern angebrachten Mittelthüren zwischen der Arbeitsthür und den Rosten werden nur in den äußersten Fällen benutzt.

Außer den anderen Ursachen kann der Luftzutritt im Pyritofen auch dadurch ungenügend sein, daß die Kiesschicht in demselben zu tief ist. Da die Tiefe der Kiesschicht von dem Verticalabstande zwischen den Rosten und der Arbeitsthür abhängt, so folgt daraus, daß man für Erze, welche sich in dieser Beziehung sehr verschieden verhalten, auch verschieden gebaute Oefen anwenden muß. So war man z. B. gezwungen, die für irländischen Pyrit gebauten tiefen Oefen sofort zu verlassen, als man zu spanischem Pyrit überging. Bei der Höhe der Kiesschicht, welche für den armen Kies eben gerade recht war, um die Wärme besser zusammenzuhalten, wurde, als der reiche kupferhaltige, an sich leichter schmelzbare Kies zur Anwendung kam, einmal die Hitze viel zu stark, und zweitens konnte die Luft nicht schnell genug durchströmen, um an allen Punkten eine vollständige Verbrennung des Kieses zu ermöglichen, und aus beiden Ursachen combinirte sich die, nach dem Vorangeschickten leicht verständliche Wirkung, daß die Sauenbildung ganz übermäßig stark wurde. Man kann übrigens viel eher armen Kies in einem zu flachen, als reichen in einem zu tiefen Ofen brennen. Ein ungenügender Zug in den Pyritöfen wird sich bei stärkerem Grade schon dadurch leicht kenntlich machen, daß das Gas aus demselben aus allen Ritzen herausbläst, und namentlich beim Oeffnen der Arbeitsthür oder auch der Roste massenhaft herausdringt. Es soll aber auch umgekehrt der Zug nicht so stark sein, daß zu viel Luft in die Kammern kommt; die Röstgase müssen vielmehr so reich als möglich gehalten werden, wor-

über unten ein Mehreres. Man darf annehmen, daß der Zug gerade richtig ist, wenn bei Oeffnung des Beobachtungsschieberchens in der Arbeitsthür weder Gas noch Flamme daraus hervordringt, und andererseits die Flammen im Ofen nicht sichtbar dem Fuchs zustreben, sondern senkrecht und ganz ruhig aufsteigen; eher dürfen sie, bei aufgemachter Thür, derselben noch etwas zustreben. Da aber die genau richtige Luftzufuhr nur bei sorgfältiger Regulirung der Einströmungsöffnungen in der Bodenthür geschehen kann, und bei jedem Oeffnen der Arbeitsthüren über oder unter dem Rost sehr viel mehr Luft einströmen muß, als man braucht, so ist es selbstverständliche Regel, daß man die Zeit, während deren ein solches Oeffnen stattfindet, möglichst einschränkt, also das Beschicken, Schütteln der Roste und Entleeren möglichst schnell vornimmt. Sehr zweckmäßig ist es auch, die Löcher in der Bodenthür ganz zu verschließen, während man die obere Arbeitsthür geöffnet hält. Bei sehr knapper Schieberstellung oder schlechtem Zuge wird übrigens, wenn die Thür geöffnet wird, meistens, gerade weil nicht Raum für so viel eindringende Luft vorhanden ist, ein Theil des Gases herausströmen und in den Arbeitsraum gelangen; dieses ist natürlich sowohl ein Verlust, als auch eine Belästigung für die Arbeiter, und bei größerer Menge selbst für die Nachbarschaft.

Zur Regulirung des einströmenden Luftvolums kann man mehrere Wege einschlagen. Entweder regulirt man vor oder hinter dem Roste; das erstere geschieht durch die Löcher in der Arbeitsthür, das letztere durch die Register in den Füchsen oder durch dasjenige am Schornstein hinter dem Kammersysteme. Die letztere Art ist freilich nur da von Nutzen, wo der Gasraum sämmtlicher Brenner communicirt; im Allgemeinen wird man eben im Schornstein mindestens so viel Zug geben, als man für die Brenner in maximo braucht, wobei man den atmosphärischen Zuständen gemäß öfters Aenderungen eintreten lassen muß, und wird nun jeden einzelnen Brenner für sich reguliren. Dies könnte wohl am besten und sichersten durch Register in den Füchsen geschehen; man findet aber nur selten, daß diese gebraucht werden; freilich müßten sie sehr genau schließen, um die nöthige Feinheit zu bieten, und würden sich dann durch Flugstaub leicht zusetzen. Es wird also durch das Schornstein- und die Fuchsregister nur ein für allemal genügender Zug gegeben. Man regulirt vielmehr, wenigstens in England, fast allgemein die Lufteinströmung durch die Löcher in den Aschenfallthüren, von denen man eine beliebige Anzahl mit Pflöcken oder auf irgend welche andere Weise verschließen kann. Nach Hofmann's Report by the Juries (1862) wäre Scheurer-Kestner gar so weit gegangen, Combes'sche Anemometer dafür anzuwenden; es kann sich aber wohl dabei nur um einzelne Experimente gehandelt haben, da man schwerlich ein so delicates Instrument in einer den sauren Gasen und Staub so ausgesetzten Atmosphäre, und in den Händen von Arbeitern auf irgend lange Zeit brauchbar erhalten kann. Uebrigens müßte dann natürlich das Anemometer mit einem Registrirapparat versehen sein. Es bleibt also immer dem Ofenarbeiter überlassen, je nach Bedürfniß die Löcher in der Thür auf- oder zuzumachen.

Die Luftzufuhr wird nun im Allgemeinen nach folgenden praktischen Regeln regulirt. Im Anfange, d. h. unmittelbar nach der Aufgabe einer frischen Post, braucht der Ofen noch nicht viel Luft, bis das Erz sich entzündet hat, was eine halbe bis eine ganze Stunde dauert. Dann muß man aber mehr Luft zulassen, immer mit

der oben gemachten Beschränkung, daß die Flamme nur senkrecht aufsteigt und sich eher beim Aufmachen des Schieberchens diesem zuneigt. Wenn aber die Hauptmenge des Schwefels verbrannt ist, und nur noch spärliche Flammen erscheinen, so sperrt man den Luftzutritt fast ganz ab und läßt die Hitze des Ofens weiter wirken. Etwa zwei Stunden, ehe es Zeit ist, den Ofen frisch zu beschicken, wird die Arbeitsthür geöffnet, und das Erz bis zur Tiefe von 8 bis 10 cm mit einem Haken gut durchgerührt, umgewendet und etwaige kleine Schlackenkuchen entfernt. Wenn dabei noch blaue Flämmchen in irgend größerer Zahl erscheinen, so ist dies ein Zeichen, daß die Röstung nicht ganz vollständig war, und man muß dann etwas mehr Luft einlassen. Wenn die Zeit ganz herum ist (sei es zwölfstündig oder vierundzwanzigstündig), so schließt man die Luft unten ganz ab, öffnet die schmalen Thüren für die Roststäbe und dreht je einen um den anderen zwei- oder dreimal hin oder her. Dabei muß der Arbeiter durch die Arbeitsthür nachsehen, ob die Schicht auch ganz gleichmäßig niedergeht; er vermag es sehr gut nach dem Augenmaße, nicht zu wenig oder zu viel abzulassen. Dann wird sofort mit möglichster Schnelligkeit die schon vor dem Ofen bereit liegende Beschickung von Stückkies, meist mit etwas besonders hingelegtem Feinkies, eingetragen, wobei die auf S. 154 oben angeführten Regeln zu beachten sind, und der Proceß geht wieder von vorn an. Es ist klar, daß ein regelmäßiger Turnus in der Beschickung, so daß also z. B. alle ein oder zwei Stunden ein neuer Ofen an die Reihe kommt, wie es schon für eine regelmäßige Gasentwickelung unentbehrliche Bedingung ist, auch in Beziehung auf die gleichmäßige Vertheilung der Arbeit über den ganzen Tag großen Vortheil bringt.

Das Innere des Pyritofens ist natürlich nach Einwerfen einer neuen Charge zunächst ganz schwarz. Erst allmälig zeigen sich blaue Flämmchen, welche dann größer und lebendiger werden und die ganze Masse bedecken. Nach einigen Stunden werden sie wieder seltener; die Masse ist aber inzwischen heiß geworden und wird hell rothglühend aussehen. Später wird sie wieder kälter, und die Gluth ist am Ende der Periode oft gar nicht oberflächlich sichtbar. Sowie aber in der Masse gerührt wird, zeigt sie sich von Neuem. Ein praktisches Zeichen, welches die Arbeiter gern anwenden, um sich zu überzeugen, daß der Ofen nicht zu heiß sei, um schon wieder chargirt zu werden, sind mit Schwefel an die Ofenthür gemachte Striche. So lange sich diese sofort entzünden, ist der Ofen noch zu heiß; erst wenn sie stehen bleiben, ist er kalt genug zum Chargiren. Häufig muß man nach dem Drehen der Roststäbe und Dechargiren des Abbrandes noch einige Zeit, selbst mehrere Stunden, warten, damit sich der Ofen etwas abkühlt; auch hat dieses den Vortheil, daß die oberste, noch immer etwas brennbare Schicht durch das Umdrehen und Aufrütteln dazu gebracht wird, ihren Schwefelgehalt besser zu verbrennen, was bei sofortigem Einwerfen von kaltem Pyrit viel schwieriger ist.

Im Allgemeinen dauert es immer einige Zeit, ehe die Arbeiter sich an einen neuen Ofen oder an eine neue Pyritsorte gewöhnen. Wenn man also selbst geübte Arbeiter von anderen Orten her entnimmt, so muß man besondere Aufmerksamkeit auf sie verwenden, und noch mehr ist das der Fall, wenn es gilt, eine neue Pyritsorte zu probiren. Wenn es irgend angeht, soll man nicht verschiedene Sorten durch einander probiren, sondern bei einer Sorte längere Zeit bleiben, weil nur so

die Arbeiter sich an eine vollkommen richtige Behandlung des Ofens gewöhnen. Jede Pyritsorte verlangt eben eine etwas verschiedene Behandlung, was die Luftzufuhr, das Umbrechen ꝛc. betrifft.

Ein äußerst werthvolles Hilfsmittel zur Regulirung des Ofenganges ist die Analyse der Röstgase, welche indessen wohl fast immer nur für eine ganze Batterie von Oefen zusammen in dem gemeinschaftlichen Canale vorgenommen wird. Hierüber wird weiter unten Näheres angegeben werden.

Wenn ein Pyritofen im richtigen Gange ist, so wird derselbe, von außen angefühlt, in seinem oberen Theile, etwa 15 cm unterhalb der Arbeitsthür, so heiß sein, daß man die Hand darauf nicht ertragen kann; weiter unten muß er kühler sein, und unmittelbar über den Rosten soll er unter allen Umständen kalt, oder höchstens handwarm sein. Dieses ist eines der wichtigsten praktischen Kennzeichen für den richtigen Ofengang. Wenn ein Ofen unten heiß wird, so kann das freilich die Folge von ungenügendem Zuge sein, aber auch, was im Grunde auf dasselbe, d. h. auf ungenügende Luftzufuhr, herauskommt, es kann entweder zu viel Pyrit aufgegeben worden sein, oder es ist zu viel Feinkies im Ofen, welcher die Zwischenräume verstopft hat. Wenn zu viel Pyrit da war, was nur bei neuen Erzen leicht vorkommen kann, so muß man eben davon abbrechen. Ist zu viel Feinkies im Ofen, so kann das herrühren: von ungenügendem Sieben, von zu großem absichtlichen Zusatz von Staub, von Zerfallen von Klütten im Ofen oder vom Decrepitiren sogenannten „explosiven“ Erzes (S. 90).

Jedenfalls ist das Erste, was man thun muß, abgesehen von Abstellung des zu Grunde liegenden Uebelstandes, daß man den zu heißen Ofen wieder „curirt“. Man muß vor allem mehr Luft zulassen, und um die Hitze noch sicherer hinauf zu treiben, muß man die neue Ofencharge etwas später als gewöhnlich machen, und den Kies fast gar nicht in das Centrum des Ofens, sondern an die Seiten- und Hinterwände bringen. Es dauert immerhin einen oder zwei Tage, manchmal mehr, ehe ein Ofen wieder die Normaltemperatur angenommen hat. In besonders hartnäckigen Fällen bleibt nichts übrig, als einen oder zwei Tage lang nur ganz kleine Chargen zu machen, bis alles ins Gleiche gekommen ist. Manche helfen sich sogar dadurch, daß sie die oberste glühende Kiesschicht herausnehmen, etwas abkühlen lassen und in den Ofen, der ohnehin bei der niedrigeren Kiesschicht viel geringeren Zugwiderstand erfahren hat und dadurch etwas abgekühlt ist, zurückgeben.

Wenn man einen Ofen längere Zeit zu heiß gehen läßt, was auch immer die Ursache davon sein möge (Luftmangel, zu große Chargen, Verstopfen durch Staub, schlechtes Durcharbeiten), so wird die Folge davon immer die gleiche sein, nämlich vermehrte Sauenbildung, mit allen ihren früher beschriebenen unangenehmen Folgen. Es sind dem Verfasser Fälle vorgekommen, wo nichts übrig blieb, da die Sauen gar nicht zu bewältigen waren, als den Ofen auszuschalten, die Roste auszuziehen und ihn ganz zu entleeren und frisch zu füllen.

Es kommt natürlich auch vor, daß ein Ofen zu kalt geht, und die neuen Chargen sich nur äußerst träge entzünden. Auch dieses kann an einem Mangel an Zugluft liegen, oder aber daran, daß die Chargen zu klein sind, und ist dann leicht abgestellt. Wenn es aber so weit gekommen ist, daß der neu beschickte Pyrit sich gar nicht mehr entzünden will, so bleibt nichts übrig, als aus einigen der

übrigen Oefen recht heißen Pyrit hineinzubringen; auf diese Weise läßt sich bei einiger Geduld immer Abhilfe schaffen, außer wenn etwa große Sauen auf dem Roste liegen und dergleichen andere grobe Fehler, die erst abgestellt werden müssen, ehe man daran denken kann, den Ofen richtig zu betreiben. Ein öfters gebrauchtes, aber verwerfliches Mittel bei zu kaltem Ofengange ist es, glühende Kohlen auf den Pyrit zu legen. Die Kohlensäure ist nämlich ein großer Feind des Kammerprocesses; vermuthlich nicht sowohl wegen der Verdünnung der Gase, denn sie ist weit schädlicher als dem entsprechen würde, sondern vielleicht, weil sie sich auf den Boden der Kammern begiebt und die Berührung zwischen der Bodensäure und den Kammergasen verhindert, bis sie durch Diffusion entfernt ist. Dieser Punkt ist übrigens noch nicht ganz aufgeklärt.

Ein Pyritofen kann auch zu kalt gehen, wenn zu viel Zug vorhanden ist, wenn also neben der zu seinem regelmäßigen Gange in intensivster Form nöthigen noch ein Ueberschuß von Luft durchgesaugt wird, welche dann nur als inertes, abkühlendes Gas wirken kann. Dieses ist ein sehr großer Fehler, denn es vermehrt sich dadurch der Salpeterverbrauch, und es vermindert sich die Ausbeute an Schwefelsäure in sehr hohem Grade. Schon lange, ehe noch eine Abkühlung der Oefen dadurch eintritt, kann der Luftüberschuß in eben erwähnter Weise schädlich werden, und man muß sich gerade darum durch Beobachten der Art, wie sich die Flamme im Ofen verhält, viel besser aber durch Analyse des Röstgases, davon überzeugen, daß das richtige Verhältniß vorhanden ist.

Balard erzählt in dem siebenten Bande der Rapports du Jury international (Exposition de 1867) p. 29, daß bei den ersten Versuchen von Perret und Olivier, Pyrit für die Schwefelsäurefabrikation zu verwenden, sie nach vielen Versuchen endlich die Verbrennung genügend leiten konnten, aber nur eine sehr kleine Ausbeute an Schwefelsäure erhielten. Sie schrieben dieses ungenügendem Zuge zu und brachten einen Ventilator an: aber jetzt sank augenblicklich die Ausbeute auf ein Minimum. Man probirte nun das andere Extrem: die Luftcanäle wurden schnell verstopft, in der Eile mit Brettern, die mit Schaffellen bedeckt und mit Stützen angedrückt wurden. Sofort wurde der Kammergang regelmäßig und damit war der Schlüssel zur Anwendung des Pyrits in der Schwefelsäurefabrikation gefunden. Wahrscheinlich sind auch die früher erwähnten Bemühungen von Clément-Desormes in dieser Beziehung daran gescheitert, daß er zu viel Luft einströmen ließ.

Es wird davor gewarnt, feuchten Schwefelkies anzuwenden (Kerl-Stohmann's Chemie, 3. Aufl., Bd. VI, S. 197), weil sich sonst beim Rösten statt der schwefligen Säure mehr schwefelsaure Salze bilden, welche dann in der Hitze Schwefelsäureanhydrid abgeben. Dieses nimmt Feuchtigkeit auf und condensirt sich schon vor den Kammern in den Leitungscanälen als Schwefelsäure, welche zerstörend auf die Canäle einwirkt 2c. Man soll sogar bei feuchtem Wetter schon ähnliche Erscheinungen beobachten, und ein geringeres Ausbringen in den Kammern finden, weil dann die in die Oefen eindringende Luft feucht ist. Ich selbst habe eine solche Wirkung der feuchten Witterung nie bemerkt, noch auf vielfältige Erkundigung bei anderen Fabrikanten etwas davon hören können. Nähere Untersuchungen, wie es sich damit verhält, wären also erwünscht. Die Bildung von Schwefelsäure-

anhydrid sowohl als das Auftreten von flüssiger Schwefelsäure in den Verbindungsröhren sind zwar vollständig constatirt (vergleiche unten), aber daß etwa vorhandene Feuchtigkeit begünstigend darauf einwirke, ist noch nicht nachgewiesen.

Demjenigen, welcher die Sache nicht praktisch kennt, könnte es vorkommen, als ob bei den vielen Fehlerquellen es zu den schwierigsten Aufgaben der Technik gehören müßte, eine Batterie Pyritöfen im richtigen Gange zu erhalten. Dem ist aber nicht so; wenn die Oefen einmal in Ordnung sind, so bleiben sie bei einigermaßen zuverlässigen Arbeitern und der gehörigen Controle von Seiten des Aufsichtspersonals sehr lange so, und machen weniger Schwierigkeiten als selbst die Schwefelöfen. Wenn sie freilich in Unordnung kommen, bedarf es eines energischen und erfahrenen Betriebsleiters, um sie wieder zu „curiren".

Nach dem oben Gesagten ist es wohl kaum nöthig, es ausführlicher zu erörtern, daß es für jeden Ofen und jede Beschickungsweise nur sehr enge Grenzen giebt, innerhalb deren das Beschickungs quantum hin- und herschwanken kann. Nimmt man zu viel, so schlackt der Ofen; nimmt man zu wenig, so wird er kalt. Wenn man also aus irgend welchen Gründen an der täglichen Pyritmenge abbrechen will, so muß man eben die nöthige Zahl Oefen ausschalten, aber die übrigen voll gehen lassen. Nur wenn es sich um ganz temporäre Unterbrechungen handelt, kann man einmal auf einige Tage etwas weniger chargiren; aber der Verfasser möchte auch hier empfehlen, lieber das Gros der Oefen ruhig weiter fungiren zu lassen, und nur die erforderliche Anzahl derselben durch Schließen aller Zugänge ohne neue Beschickungen im Glühen zu erhalten. Man wird dann viel leichter diese Oefen mit Hilfe der anderen, gut gehenden, später wieder in Ordnung bringen können, als wenn sie alle kalt geworden sind.

Es ist bis jetzt immer von den Oefen zur Verbrennung von Stückkies die Rede gewesen. Es liegt auf der Hand, daß die Röstung um so regelmäßiger sein wird, je gleichmäßigeres Korn der Pyrit hat; jedoch genügt in der Praxis eine ziemlich weite Annäherung an diese schwer zu erfüllende Bedingung, wie sie oben angegeben worden ist, nämlich wenn keine gröberen Stücke darin sind, als durch ein Sieb mit 75 mm Maschenöffnung gehen, und keine kleineren, als auf einem solchen von 12 mm zurückbleiben; wo man keine besonderen Apparate für pulverförmigen Kies hat, geht man ohne großen Schaden bis 6 mm Maschenöffnung herab. Aber jedenfalls muß derjenige Staub, welcher dann noch abfällt, auf besondere Weise behandelt werden. Dies wird nun je nach den Umständen in sehr verschiedener Weise geschehen können. In solchen Fabriken, welche nicht Erzschliech als solchen ankaufen, handelt es sich nur um den dem Stückerz beigemengten Staub und um den außerdem beim Brechen entstehenden Abfall. Derselbe ist viel größer beim Brechen mit Maschinen als von Hand, nämlich bei mittelharten Erzen schon 20 Procent, bei weichen noch mehr, und früher, ehe man rationelle und wirklich befriedigende Vorrichtungen zur Verbrennung von Erzklein hatte, kam es dahin, daß große Fabriken, welche sich schon einen Blake'schen Steinbrecher angeschafft hatten, wieder zu dem drei- bis sechsmal theureren Brechen durch Handarbeit zurückgingen, um nicht so viel Erzklein zu haben. Namentlich war dies der Fall bei solchen, welche mit weichen Erzen, wie dem der Tharsis-Grube, arbeiteten; bei norwegischem Erze war der Vortheil immer auf Seiten des mechanischen Brechens, weil

sie viel härter sind und wenig Staub geben. Wenn die Menge der durch das kleinere Sieb gehenden Pyrittheilchen nicht ca. $7^1/_2$ Procent des ganzen Erzes übersteigt, so kann man sich, nach jahrelanger Erfahrung des Verfassers, ganz ohne besondere Vorrichtung für dieselben in folgender Weise behelfen. Man siebt das Kleine wie gewöhnlich aus und läßt davon für jeden Ofen ein bestimmtes Quantum neben den gröberen Kies hinlegen. Wenn die gesammte Charge z. B. sieben Centner = 350 Kilo beträgt, so läßt man $6^1/_2$ Centner als Grobes und einen halben Centner als Feines hinlegen; mehr als dieses Verhältniß führt leicht zu fehlerhaftem Gange des Ofens. Zuerst wird nun der grobe Kies wie gewöhnlich chargirt und dann erst das Feine, aber in der Weise, daß der Arbeiter es mit der Schaufel den Seiten und der Rückwand des Ofens entlang wirft, und den größten Theil der Oberfläche, namentlich die Mitte des Brenners, frei davon erhält. Ohnehin soll der Kies im Inneren des Brenners nach dem Einwerfen in der Art mit dem Haken abgeglichen werden, daß die eben bemerkten Stellen höher, als das Centrum des Brenners sind. Der Grund davon ist der: die von unten eintretende Luft findet bedeutend weniger Widerstand an den verhältnißmäßig glatten Wänden als im Centrum der Kiesschicht, und wird mit Vorliebe an den ersteren aufsteigen; es wird also unter sonst gleichen Verhältnissen das Centrum weniger Luft bekommen als die den Wänden zunächst liegenden Theile. Wenn aber das Niveau der letzteren etwas höher ist, und namentlich wenn der freie Durchgang der Luft durch den dorthin geworfenen Erzstaub gehemmt ist, so werden sich die Zugkräfte ausgleichen, und die Abröstung wird über den ganzen Ofen gleichmäßig erfolgen. Zu weit darf man selbstredend damit nicht gehen.

Die beschriebene Einrichtung genügt freilich nicht, wenn man über $7^1/_2$ Proc. Kleines vom Erzgewichte zu bewältigen hat, und man muß dann besondere Vorkehrungen treffen. Die älteste Methode war wohl die folgende, in England jetzt fast ausgestorbene, auf dem Continente noch öfter zu findende: Das Erzpulver wird ohne weitere Zerkleinerung mit hinreichend viel grob gepulvertem Thon oder Lehm gemischt, um es einigermaßen plastisch zu machen, das Gemenge mit Wasser zu einem mörtelähnlichen Brei angemacht, in Bälle (Klütten, Klöße) geformt und auf dem Dampfkessel oder den Pyritöfen getrocknet. Man wird dazu selten unter zehn Procent Thon vom Erzgewichte brauchen, häufig mehr, sogar bis 25 Procent. Die „Klütten" werden dann in dem gewöhnlichen Pyritofen zugleich mit dem Stückkies chargirt, aber nie zu viele auf einmal (höchstens ein Sechstel des Ganzen), weil sie doch im Ofen nach Kurzem in Staub zerfallen und bei stärkerer Proportion den Zug verstopfen würden. Nur in manchen Gegenden hat man einen so fetten und von decrepitirenden Beimischungen so freien Thon, daß die damit angefertigten Klütten sich ziemlich gut im Ofen halten und abrösten lassen. Die Arbeiter gehen ihrem Gebrauche immer möglichst aus dem Wege, weil sie den Ofengang trotz der oben angeführten Beschränkung ihrer Quantität schon sehr stören; wenn ein Ofen nicht ganz warm geht, muß man sie überhaupt sofort weglassen. Um sich ihrer ohne Beeinträchtigung des Ofenganges zu entledigen, brennt man sie an manchen Orten in besonderen Oefen, gemischt mit „coal brasses", d. i. dem aus den Steinkohlen ausgelesenen Schwefelkies (Markasit), welcher in Folge seines Kohlengehaltes lebhafter brennt und größere Hitze giebt als reiner

Pyrit, aber dafür auch die schädliche Kohlensäure in die Kammern bringt. Gewöhnlich wird durch das Klüttenmachen nicht viel gewonnen, weil eben die Masse im Ofen zu schnell zerfällt, und man kommt beinahe eben so weit, wenn man sich die Mühe und die nicht ganz unbedeutenden Kosten des Anmachens mit Thon erspart und den Staub gleich direct in den Ofen mit einwirft. Nur durch sehr starke Beimischung von Thon kann man dem Zerfallen entgegenwirken, aber dann ist der Schwefelverlust und die Verunreinigung der Abbrände um so größer. In beiden Fällen kommt der Schwefelgehalt in den Abbränden sehr hoch, auf sechs bis acht oder gar zehn Procent. Wo die Rückstände an Kupferhütten gehen, pflegen sich diese letzteren die Thonklütten ganz zu verbitten.

Die mit Thon angemachten Klütten sind mit so viel Uebelständen behaftet, daß man sich bald nach etwas Anderem umsah. Unbedingt nöthig war dies natürlich, wo man überhaupt nur Schliech zur Verfügung hatte oder ihn so billig bekommen konnte, daß man von der Verbrennung von Stückkies ganz oder theilweise absehen wollte. An den Gruben, in denen der Pyrit gefördert wird, befinden sich meistens ungeheure Halden von Grubenklein, welches früher gar nicht abzusetzen war und von den Besitzern manchmal gern um den Transport hergegeben worden wäre, um sich nur Raum zu verschaffen. An anderen Orten kommt der Pyrit überhaupt nur in ganz loser, grob krystallinischer Form vor, und an anderen wieder wird er durch nasse Aufbereitung, also ganz und gar in Schliechform, gewonnen. Es lag also eine große Aufmunterung dazu vor, Apparate zu construiren, in denen man das Erzklein in größeren Mengen nützlich verwenden konnte.

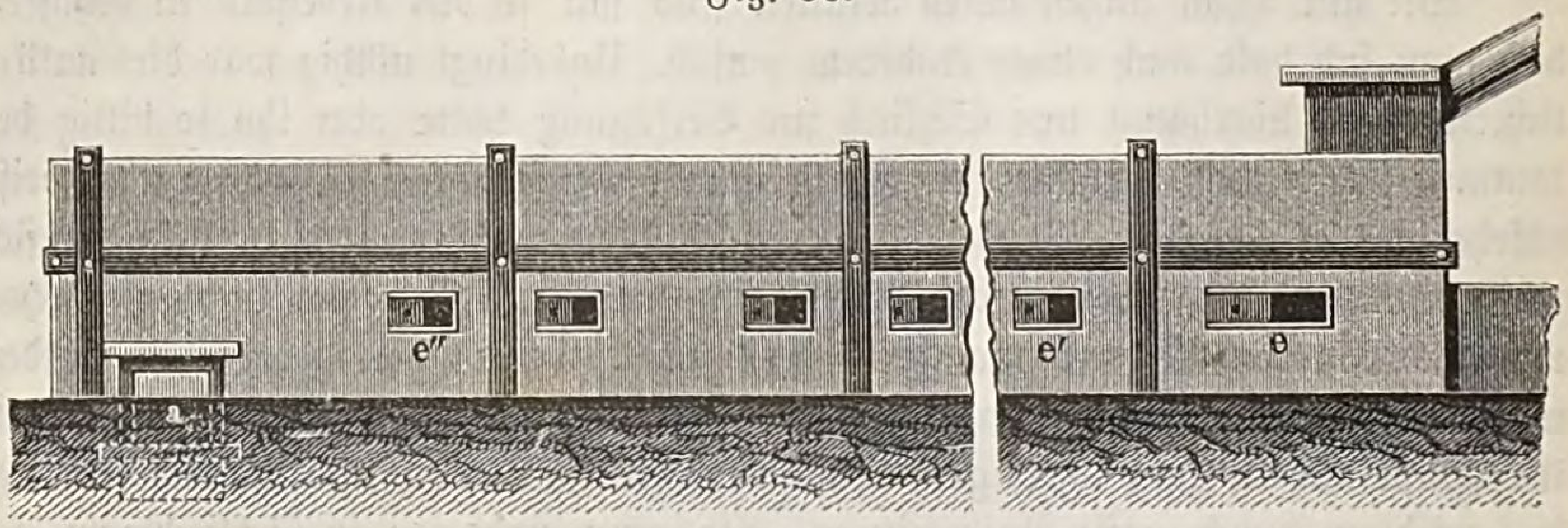
Die älteste Vorrichtung zur Verbrennung von Erzklein für sich sind die Gefäßöfen, deren gebräuchlichste Form, die Muffelöfen, öfters als neu erfunden angekündigt worden ist. Es sind aber in allen wesentlichen Stücken die Spence'schen Oefen mit denen von Imeary und Richardson identisch und lange vor beiden hat (nach Hasenclever) schon Godin in Stolberg bei Aachen solche Oefen gebraucht; auch die Fours à dalles im belgischen officiellen Bericht von 1856 sind nichts Anderes. Alle Oefen der Art bestehen aus einer langen Muffel, deren Sohle aus Thonfliesen von unten durch ein Kohlenfeuer geheizt wird, während oben auf der Sohle der Erzstaub in dünner Schicht liegt und durch die an verschiedenen Stellen einströmende Luft mit Hilfe der Erhitzung von unten verbrannt wird; die Seiten und Decke der Muffel werden durch Mauerwerk gebildet, und das Gas wird wie gewöhnlich in Bleikammern geleitet.

Was die einzelnen Formen der Muffelöffen betrifft, so sind wohl die schlechtesten die belgischen Fours à dalles (Belgischer amtlicher Bericht von 1856, S. 21). Sie hatten eine Oberfläche von 25 bis 30 Quadratmeter, gebildet aus Fliesen, ruhend auf mehreren Längsmauern; darunter waren, der Länge des Ofens nach vertheilt, mehrere (bis 5) Feuerungen und 5 bis 9 Arbeitsthüren in der Muffel selbst. Der abgebrannte Kies wurde durch ein Loch im Boden in einen Keller gestürzt. Der frische Pyrit wurde durch einen Fülltrichter oder eine der Arbeitsthüren eingebracht. Man verbrannte in 24 Stunden bis 5000 kg Pyritstaub in sechs bis acht Portionen, und derselbe lag in einer Schicht von 8 bis 10 cm Höhe. Die Operation des Chargirens, Umwendens &c. nahm sehr viel Zeit in Anspruch, während welcher die Thüren immer offen stehen mußten und viel falsche

Luft eindrang. Man mußte alle halbe Stunden die ganze nur an der Oberfläche brennende Schicht umkrücken, und es ist kein Wunder, daß das Ausbringen dabei noch viel schlechter war, als bei den gleichzeitig angewendeten Fours à grille. Die Fours à dalles wurden mit Recht wegen der großen aus ihnen entweichenden Gasmenge gesetzlich verboten und von Chandelon 1871 nicht mehr angetroffen. Statt ihrer wurde den Fabriken 1856 empfohlen, die oben beschriebenen Thonklütten anzufertigen, was eben bei großen Mengen nicht thunlich ist.

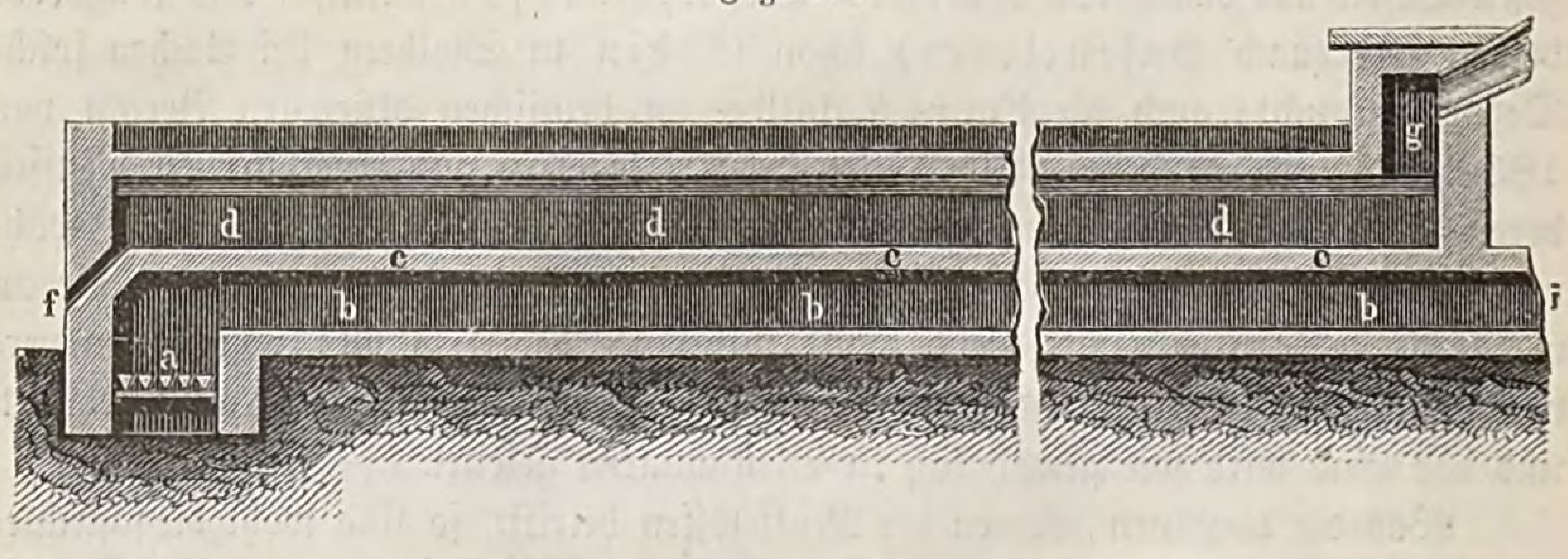
Der Ofen von Spence, mit welchem der von Imeary und Richardson so gut wie identisch ist, besteht aus einer langen Muffel, Fig. 55 und 56,

Fig. 56.



ähnlich wie diejenige der belgischen Fliesenöfen, aber in rationellerer Weise nur mit einer Feuerung *a* an dem einen Ende versehen, deren Flamme in den Canälen *b b* der ganzen Länge des Ofens nach zieht und dabei ihre Hitze besser ausgiebt,

Fig. 57.



als dies bei den belgischen Oefen der Fall sein konnte. Die Oefen von Spence waren 12 m lang und 1,8 bis 2,7 m breit im Lichten; nur wo sie, wie in Swansea, durch die abgehende Flamme von Kupferschmelzöfen geheizt waren, begnügte man sich mit 9 m Länge. Auf der anderen Seite sah der Verfasser noch 1873 zu Friar's Goose bei Newcastle am Tyne solche Oefen von 30 m Länge, welche freilich bald nachher auch dort verschwanden. Durch die große Länge der Oefen suchte man eben eine möglichste Ausnutzung des Brennmaterials zu bewirken. Der Gewölbscheitel ist 37 cm über der Ofensohle. Der Ofen von Spence hat bei 15 m Länge zwölf Arbeitsthüren von 30 cm Länge und 10 cm Höhe (bei größe-

rer Länge mehr) $ee'e''$; und das Erzpulver wird zunächst durch die von dem Feuer fernste Thür e eingetragen, und zwar nur so viel auf einmal, daß es zwischen je zwei Thüren in einer Schicht von 5 bis 8 cm Dicke liegen kann, ohne sich mit der nächsten Post zu vermischen. Wenn der ganze Ofen voll ist, so wird das bei e'' zunächst der Feuerbrücke liegende und schon am längsten im Ofen befindliche Erz durch die Öffnung f herausgezogen, dann die zunächst liegende Post nach der Stelle e'' hingeschafft und so fort, so daß bei der Thür e Raum für eine frische Erzpost geschaffen wird. Die nöthige Luft strömt durch den Ausräumungscanal f zu, wo ihre Quantität leicht regulirt werden kann; außerdem auch durch die nur gar zu oft offen stehenden Arbeitsthüren. Die Gase ziehen durch g nach den Bleikammern. Das Erz kommt also zuerst frisch an die kälteste Stelle des Ofens, rückt allmälig gegen dessen heiße Seite vor, so wie es ärmer an Schwefel wird, und begegnet zu gleicher Zeit sauerstoffreicherer Luft — unstreitig ein sehr rationelles Verfahren, welches, verbunden mit dem oftmaligen Umkrücken, eine sehr vollkommene Abröstung ermöglichen sollte. Wenn man vorher das Grobe absiebt, so kann man darin nach Angaben des Erfinders und der Bücher bis auf nur 2 Procent Schwefel in den Abbränden kommen; aber aus der Praxis ist mir selbst bei über 30 m langen Oefen bekannt, daß man mit 7 Proc. zufrieden sein mußte. Wenn man alle zwei Stunden die Posten weiter schafft, so wird jede derselben 24 Stunden im Ofen bleiben. Man kann in jeder Post 500 kg, also per Tag 6000 kg per Ofen abrösten. In dem Ofen bemerkt man reichliche Entwickelung von weißen Dämpfen, bestehend aus Schwefelsäureanhydrid, und entweder gebildet durch Contact der schwefligen Säure und Sauerstoff der Luft mit rothglühendem Eisenoxyd, oder, einfacher, und in diesem Falle sehr plausibel, durch Zersetzung von in den kühleren Ofentheilen gebildetem Ferrisulfat, sowie es nach den heißeren Stellen gelangt (vergl. über die Bildung von Schwefelsäureanhydrid bei der Röstung des Pyrits weiter unten). Spence hebt dies als einen besonderen Vorzug seines Muffelofens hervor und behauptet sogar, man erspare dadurch an Salpeter, während man doch nur im Muffelofen die Anhydriddämpfe besser sehen kann, als in anderen heißeren Oefen.

Die Nachtheile des Spence'schen und aller ähnlichen Oefen, welche dazu geführt haben, daß man sie wohl überall wieder aufgegeben hat, sind namentlich folgende. Aehnlich wie bei dem belgischen Ofen erfordert das Umkrücken der Erzposten und das Fortschaffen derselben von einer Station zur anderen viel Zeit, was einestheils viel Arbeitslohn und zweitens viel Einströmen von falscher Luft nach sich zieht; letzteres verursacht wieder großen Verbrauch an Salpeter (nach Richardson und Watts, vol. I, part V, p. 201: 13 bis 14 Theile Salpeter auf 100 Theile Schwefel) und schlechtes Ausbringen in den Kammern. Dazu kommt der Kohlenverbrauch zur Feuerung. Man findet dafür sehr verschiedene Angaben; mindestens braucht man die Hälfte vom Gewicht des Erzstaubes. Wenn die Fliesen der Sohle nicht ganz dicht halten, so wird, je nach dem Zuge, entweder Kohlensäure aus den Feuergasen in die Kammern, oder (noch häufiger) schweflige Säure aus dem Muffel in den Kamin gelangen — eines etwa so schlimm wie das andere. Noch schlimmer ist es, wenn man den Kohlenverbrauch (ziemlich fruchtlos) dadurch zu vermindern trachtet, wie das in einigen Fabriken geschehen

ist, daß man ein doppeltes Gewölbe anwendet, und die Flamme nicht nur unter der Sohle, sondern auch über dem Gewölbe der Muffel circuliren läßt; alsdann ist die Wahrscheinkeit noch vergrößert, große Mengen von Gas durch Sprünge im Gewölbe zu verlieren. Endlich ist auch die Abröstung sehr ungenügend (s. dieses), wenn das Erz nicht fein gemahlen angewendet wird.

Nur für eigentlich metallurgische Operationen sind solche Oefen noch in Gebrauch, obwohl auch hier, z. B. bei der Zinkblende, schon neuere Oefen an ihre Stelle getreten sind. Dabei ist aber dann das Röstgut die Hauptsache und die schweflige Säure nur Nebensache, und muß die Bequemlichkeit für Reinhaltung &c. des ersteren den Ausschlag geben.

Eine Modification des langen Muffelofens von Spence (um ihn impräjudicirlich früherer Erfinder so zu nennen) ist die, unter anderen auch Imeary und Richardson patentirte, daß die Ofensohle in eine Anzahl von einzelnen Herden zerlegt ist, deren jeder 10 bis 15 cm höher liegt als der vorhergehende, dem Feuerherd nähere (Hofmann, Report by the Juries, p. 14; Richardson and Watts l. c.; Wagner's Jahresber. f. 1859 (V), S. 137). Der dadurch erlangte Vortheil einer besseren Auseinanderhaltung der einzelnen Röstposten dürfte den Nachtheil der schwierigeren Construction der Sohle und des Gewölbes nicht aufwiegen; der Ofen ist übrigens öfters so ausgeführt worden. Eine neue Modification des Spence-schen Ofens (ebenfalls schon längst vor ihm von Godin in Stolberg und auf mehreren anderen deutschen Hütten angewendet) besteht in seiner Disposition in mehreren über einander liegenden Etagen. Die Arbeit des Weiterschaffens der Erzposten geht freilich darin schon besser und schneller; namentlich sollte durch in Stopfbüchsen gehende Krücken der Luftzutritt möglichst abgehalten werden; aber wenn man einmal schon so weit gekommen ist, so sollte man die Feuerung überhaupt ganz weglassen, wie man es in Malétra's Fabrik zuerst wagte (s. unten). Die älteren deutschen etagenförmigen Gefäßöfen ergaben sogar recht schlechte Resultate.

Nachdem durch längeren Gebrauch die Uebelstände und die Kostspieligkeit der mit Kohlenfeuerung betriebenen Muffelöfen sich eclatant herausgestellt hatten, wurde von verschiedenen Seiten zugleich das Problem in die Hand genommen, die bei der Verbrennung der Pyrite selbst entstehende Wärme zur Durchführung des Processes bei dem Erzklein zu benutzen. Man ging dabei von zwei verschiedenen Gesichtspunkten aus. Die eine Classe der Apparate besteht aus einer Verbindung von Stückkies- mit Feinkiesöfen in der Art, daß die beim Verbrennen der Stückkiese entstehende Wärme benutzt wird, um die Feinkiese abzurösten. In diese Classe gehören die einfachen Platten über den Stückkiesöfen, der Perret-Olivier'sche Ofen, derjenige von Hasenclever und Helbig.

Eine andere Classe von Apparaten geht weiter und emancipirt sich völlig von dem Gebrauche der Stückkiese, ist somit einer allgemeineren Anwendung fähig. Dahin gehört der Ofen von Gerstenhöfer, der neue von Hasenclever und Helbig, der von Malétra und der von Macdougall; auch derjenige von K. Walter ist hierher zu rechnen, aber nur beschränkt anwendbar.

Endlich müssen wir auch noch einer Methode gedenken, welche von besonderen Oefen für das Erzklein ganz absieht, und nur eine allerdings höchst wichtige Ver-

vollkommnung der Klüttenmethode darstellt; diese soll zunächst beschrieben werden. Sie beruht darauf, daß, wenn der Pyrit als sehr feines Pulver vorhanden ist, derselbe, mit Wasser wenig vermischt, schon ohne Zuhilfenahme einer plastischen Substanz zu einer festen Masse zusammenbackt. Dies kommt daher, daß der fein vertheilte Pyrit bei Gegenwart von Wasser und Luft schon nach kurzer Zeit selbst bei gewöhnlicher Temperatur sich zu oxydiren anfängt und dabei basisches Ferrisulfat entsteht, welches die einzelnen Körnchen des Pyrits fest zusammenkittet. In genügendem Maße tritt dieses Resultat jedoch nur dann ein, wenn die einzelnen Körnchen des Pyrits eben sehr klein (so fein wie Weizenmehl) und die Mischung mit Wasser eine höchst innige ist, und dieses läßt sich durch bloßes Sieben und Anfeuchten des Pyrits nie erreichen. Man muß daher das Erzklein auf einer Mühle mit Wasser zusammen fein mahlen und benutzt dazu in England die daselbst für Mörtelbereitung in größerem Maßstabe gewöhnlichen „pug-mills", eine Art verticaler Mühlen ähnlich den Oelsaatmühlen, aber oft mit rotirender Bodenpfanne, und (bei feststehender Pfanne) in der Art construirt, daß nach Ende der Operation, wenn also das Gemenge die richtige Consistenz hat, dasselbe mechanisch aus der Mühle herausgeschafft wird.

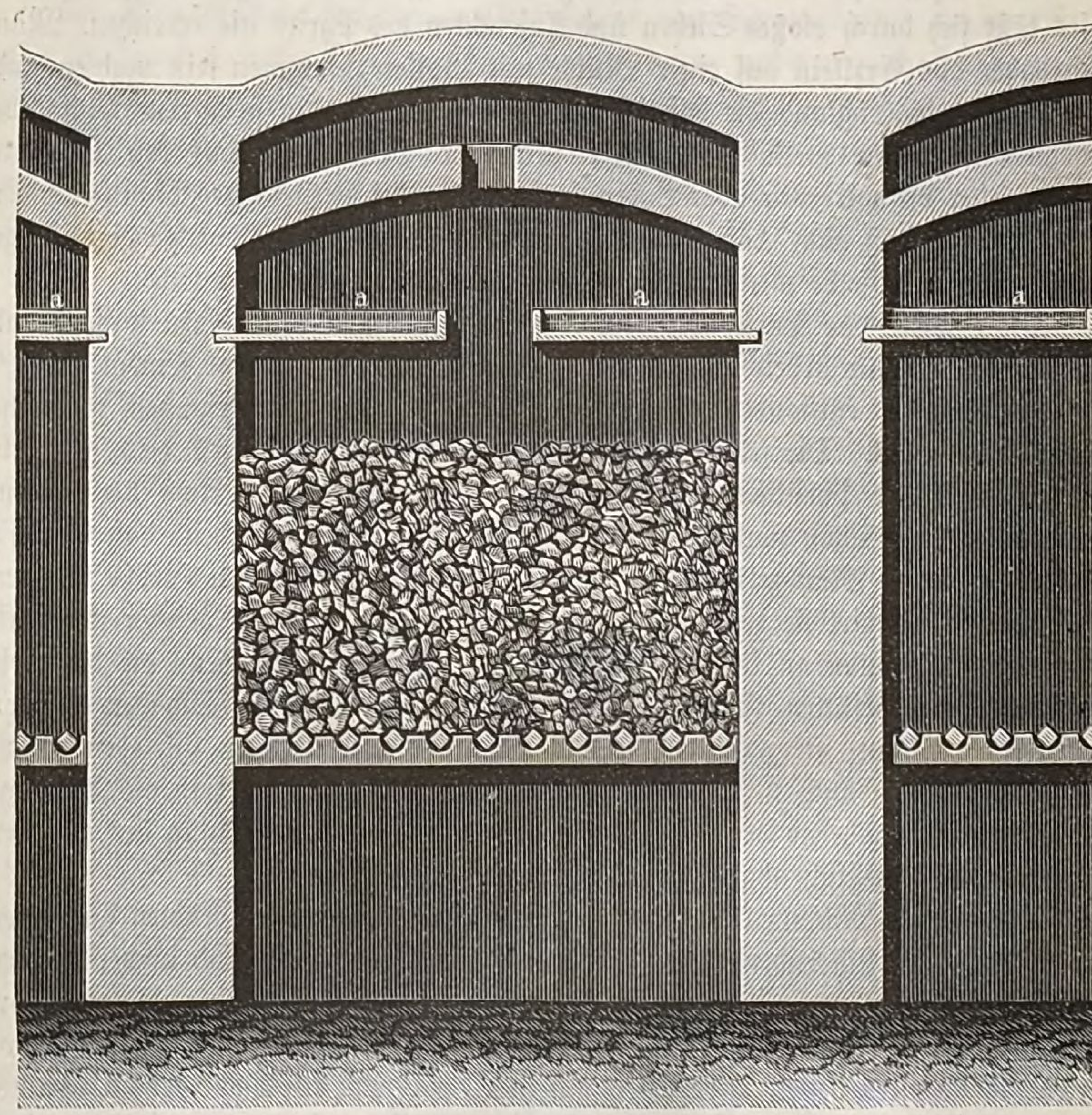
Man wirft das Pyritpulver auf die Mühle, läßt Wasser dazu laufen, und läßt nun die Mühle arbeiten, bis ein ganz gleichmäßiges, einem feinem Mörtel ähnliches Gemisch entstanden ist, welches schon für sich einigermaßen plastische Eigenschaften zeigt. Die fertige Masse wird in Schichten von etwa 12 mm Dicke auf der Decke der Pyritöfen getrocknet, öfters in Kuchen von etwa 50 cm im Quadrat, und ist schon nach 24 bis 36 Stunden so hart geworden, daß man sie gebrauchen kann. Man zerbricht sie dann in Stücke von derselben Größe wie den Stuffkies und chargirt sie zugleich mit diesem in die gewöhnlichen Kiesbrenner mit Rost. Dabei ist man an keine bestimmte Proportion gebunden, denn die auf diese Weise bereiteten Klütten sind sehr hart, so daß man sie ohne Schaden auf den Boden werfen kann; sie zerfallen nicht im Kiesofen und brennen sich eben so gut aus wie Stückkies; auch ist natürlich ihr Abbrand eben so viel werth als derjenige des Stückkieses, während der mit Thon verunreinigte die Verwendung des aus den Kupferhütten schließlich abgegebenen Eisenoxyds sehr erschwert.

Der einzige Nachtheil dieses Verfahrens ist der, daß die Mühlen durch den harten Pyrit ziemlich leiden; aber trotzdem ist dasselbe in England in den großen Fabriken allgemein verbreitet, und selbst von denjenigen wieder aufgenommen worden, welche den Gerstenhöfer'schen oder Macdougall'schen Ofen eingeführt hatten. Die Kosten desselben belaufen sich an Arbeitslohn für das Mahlen, Transport auf die Brenner zum Trocknen, Herunterschaffen, Zerbrechen, Wiegen und Ablegen vor die Brenner auf $1^1/_3$ Mark per Tonne. Dazu kommt noch eine halbe Mark für Kohlen zum Betrieb der Mühle und Verschleiß derselben, im Ganzen jedenfalls nicht über 2 Mark; außerdem natürlich noch der Arbeitslohn für das Brennen in den Kiesöfen selbst (auch wieder ca. 2 Mark per Tonne in Nordengland).

Die einfachste Form desjenigen Verfahrens, wobei die Hitze eines Stückkiesofens für Verbrennung von Feinkies ausgenutzt wird, ist die Anbringung von eisernen, allenfalls auch thönernen Platten über dem Niveau des brennen-

den Stückkieses, und zwar nur einer solchen Etage. Dabei wird der Stückkiesofen sonst in keinem wesentlichen Stücke verändert, sondern nur entsprechend höher gemacht und seine Frontplatte mit Thüren für die Staubplatten versehen. Solche Vorrichtungen sind in einer oder der anderen Form schon lange angewendet worden; diejenige, welche einige Jahre lang sich am Tyne ziemlicher Verbreitung zu erfreuen hatte, soll nach MacCulloch (Chemical News XXVII, p. 125) von ihm in der Allhusen'schen Fabrik eingeführt worden sein. Die Platten, welche auf der Fig. 58 bei *aa* sichtbar, sind in zwei Hälften für jeden Ofen ge-

Fig. 58.



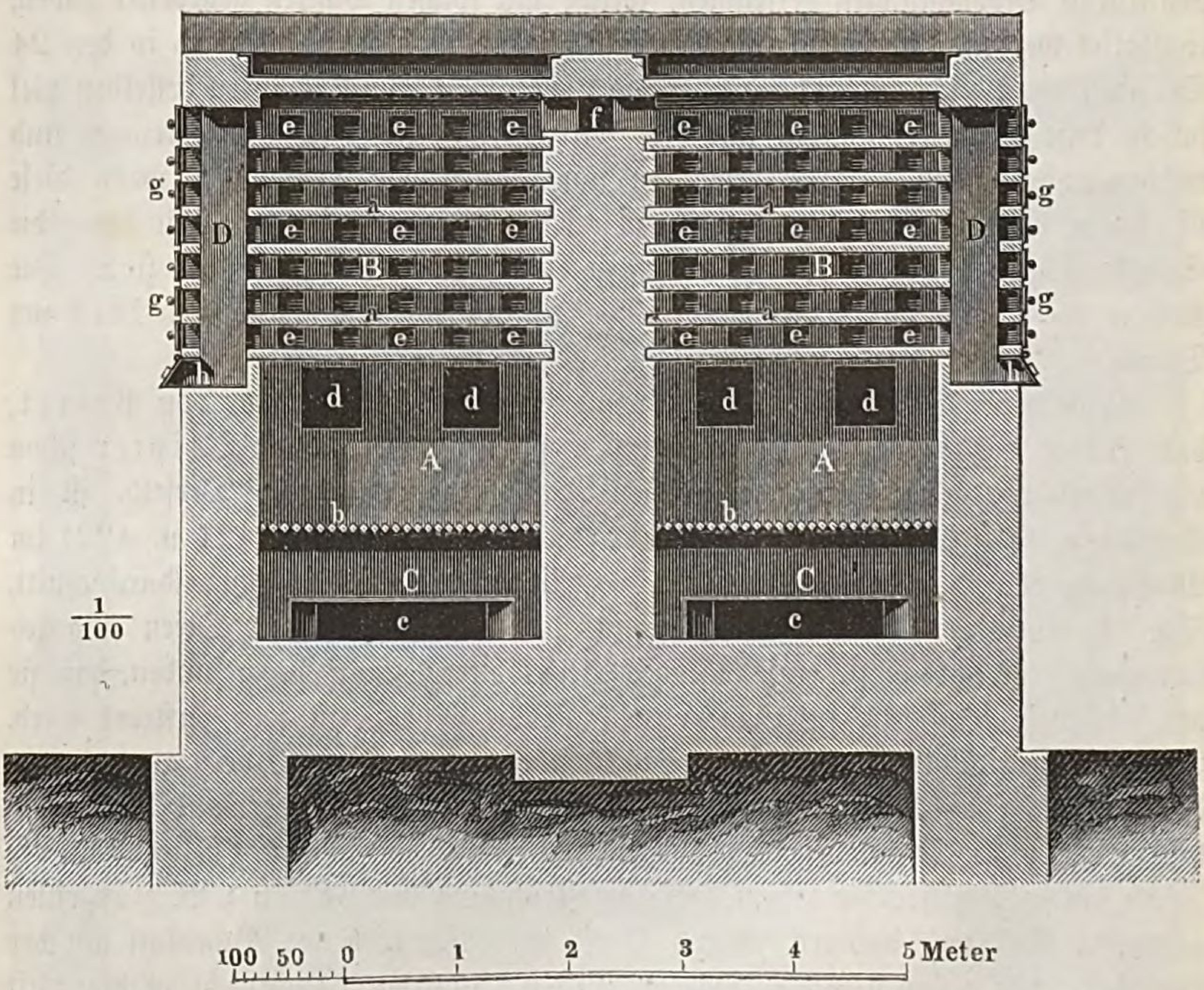
theilt, jede derselben von 0,50 × 1,55 m Oberfläche und 25 mm Dicke, auf der Vorder- und Hinter- und einer Längsseite auf dem Mauerwerk ruhend, und auf der freien Seite mit einem 75 mm hohen Rande versehen, um das Herunterfallen von Staub zu hindern. Zur weiteren Unterstützung der Platte dient ein schmiedeeiserner, durch das Gewölbe des Ofens durchgehender Hängeträger; ohne diesen würde die Platte sich leicht in der Mitte senken, sobald sie Rothgluth angenommen hat. Jede Hälfte hat eine in Angeln gehende Thür in der Frontplatte für sich, und wenn eine

der beiden Platten abgenutzt ist, was nach MacCulloch nur alle sechs Monate vorkommen soll, aber in Wirklichkeit meist viel öfter vorkommt, so kann sie nach Aushebung der Thür in wenigen Minuten durch eine neue ersetzt werden. Die Thüren dienen auch zum Einfüllen des Erzkleins vermittelst einer löffelförmigen Schaufel und zum Umwenden derselben, was etwa einmal alle drei Stunden geschieht. Jede einzelne Platte wird mit 50 kg Erzklein beschickt, und dasselbe 24 Stunden darauf gelassen; im Ganzen werden also täglich 100 kg Erzklein per Brenner consumirt. Der letztere hat gewöhnlich eine Charge von 325 bis 350 kg per 24 Stunden, wovon bis zu 100 kg (?) auch noch Erzklein sein kann. Trotz MacCulloch's entgegenstehenden Behauptungen muß aus den praktischen Beobachtungen derjenigen, welche mit solchen Platten gearbeitet haben, constatirt werden, daß sie sich nicht bewährt haben. Der Erzstaub wird in den 24 Stunden meist nicht hinreichend abgeröstet; es kommt beim Umrühren desselben viel falsche Luft in die Kammern, und die Platten ziehen sich häufig bald krumm und werden unbrauchbar. Besser bewähren sich Platten von Thonmasse, wenn diese überhaupt von vorn herein brauchbar zu erhalten sind. Auch können sie sogar die Stückkiesschicht zu sehr abkühlen, wenn sie zu nahe darüber angebracht sind. Die Kosten der Arbeit mit denselben belaufen sich in Nordengland auf 4 Mark per Tonne.

Eine viel vollkommenere Ausführung desselben Princips war von Perret, dem früher genannten Erfinder der ersten guten Pyritöfen, und Olivier schon vor Einführung der eben beschriebenen Plattenöfen geschehen. Derselbe ist in Fig. 59 u. 60 (a. ff. S.) nach Schwarzenberg (a. a. O., S. 421 u. 422) im Maßstabe von $^1/_{100}$ dargestellt. Fig. 59 stellt einen verticalen Längendurchschnitt, Fig. 60 einen verticalen Querdurchschnitt dar. Je vier solcher Oefen sind zusammengebaut, so daß sie ein längliches Viereck bilden; man hat gefunden, daß sie nur auf diese Weise gut fungiren, weil sonst die Wärme zu sehr zerstreut wird. Im unteren Raume *A* werden die Stückkiese auf einem Roste *b* verbrannt, der in der Zeichnung als aus drehbaren, durch Büchsen in der Vorderwand des Ofens hindurchgehenden Stäben bestehend dargestellt ist, übrigens auch jede beliebige andere Form guter Stückkiesöfen zeigen darf; die Zeichnung bei Payen z. B. zeigt einen geneigten Rost von anderer Form. *C* ist der dafür dienende Aschenfall mit der Ausräumethür *c*, durch welche auch, vermittelst regulirbarer Löcher, die nöthige Luft einströmt. Die Thüren *d* dienen zum Eintragen der Stückkiese. Bis dahin ist alles wie in einem gewöhnlichen Pyritbrenner; aber über demselben erhebt sich nun ein Bau *B*, welcher zum Brennen des Feinkieses dient. Eine Anzahl von feuerfesten Thonplatten *a*, 8 cm dick, sind über einander angebracht; das Kiespulver wird auf dieselben in einer 5 cm dicken Schicht aufgebracht und durch die im unteren Ofen entwickelten heißen Gase glühend gemacht und abgeröstet. Letztere ziehen durch die in der Ofenmauer ausgesparten Canäle *e*, welche in Fig. 59 in der langen Ofenwand und in Fig. 60 zu beiden Seiten sichtbar sind, über sämmtliche Thonplatten hin, wie es die Pfeile in Fig. 60 andeuten, und führen dabei die neu gebildete schweflige Säure durch die Canäle *f* mit sich fort nach den Bleikammern. Die kleinen, mit Thonpfropfen geschlossenen Löcher *i*, Fig. 60, gestatten die Beobachtung der Röstung. Die Oeffnungen *g*, Fig. 59, welche mit eisernen

Vorsatzthüren geschlossen sind, dienen zum Einbringen des Erzstaubes und dazu, um denselben nach vollendeter Röstung in den zwischen ihnen und den Thonplatten der ganzen Breite des Ofens nach sich hinziehenden Canal *D* auszuziehen. Während des Betriebes selbst bleibt der Canal *D* mit abgeröstetem Erze gefüllt, und zwingt dadurch die Gase den oben bezeichneten Weg über sämmtliche Thonplatten zu nehmen. Wenn dieselben neu beschickt werden sollen, so entleert man zunächst den Canal *D*, durch die Thüröffnung *h*, schließt die letztere wieder, und zieht dann das geröstete Erz von der untersten Thonplatte in den Canal *D*, dessen Dimensionen so bemessen sind, daß er dadurch gerade bis zum Niveau der Thonplatte angefüllt

Fig. 59.

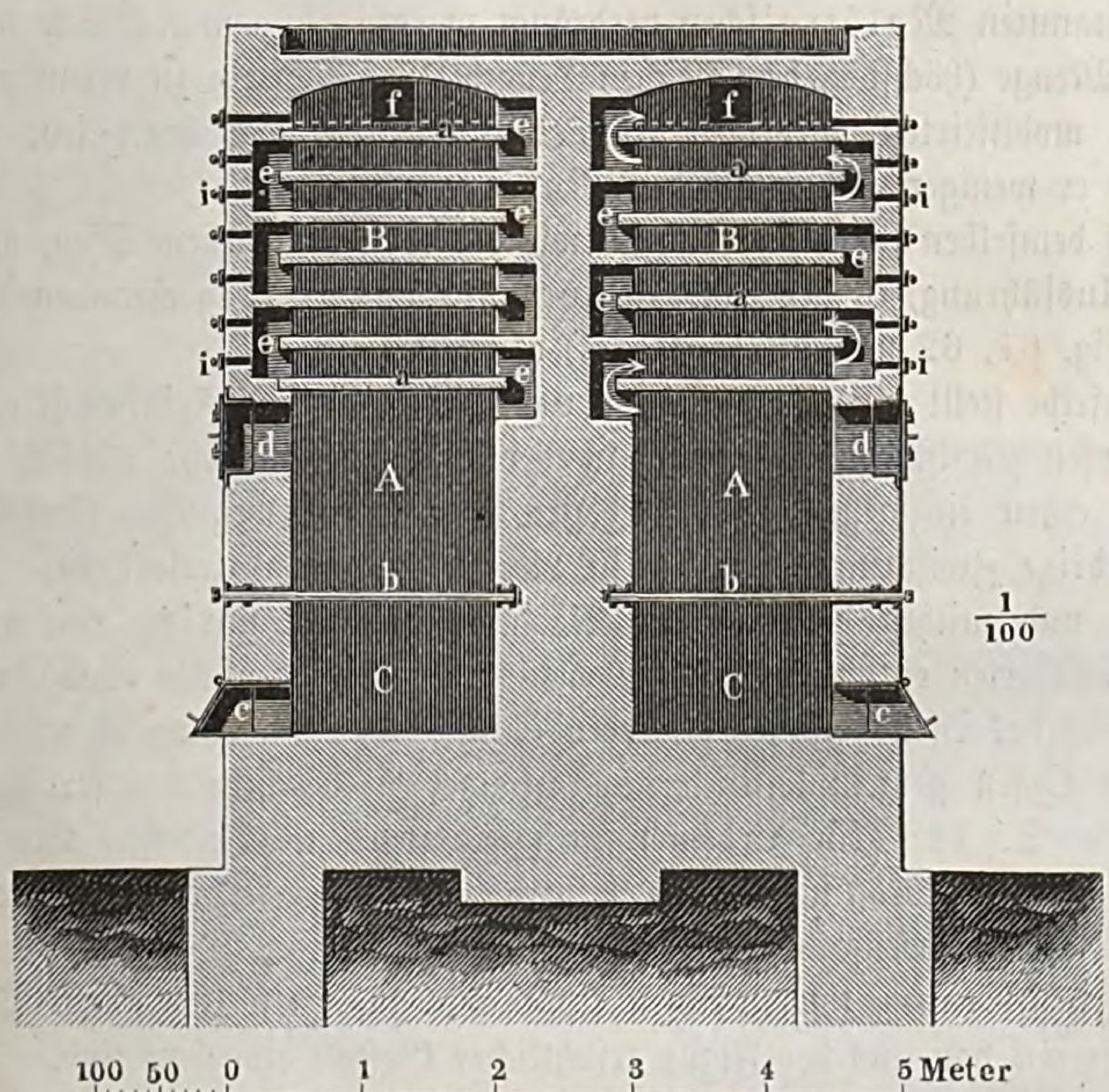


wird. Nun beschickt man die unterste Thonplatte mit neuem Kies, schließt die correspondirende Oeffnung *g* wieder, und zieht dann das geröstete Erz von der zweiten Thonplatte in den Canal *D*, der dadurch gerade bis zum Niveau dieser Platte angefüllt wird. In derselben Weise fährt man fort, bis alle Platten mit neuem Erze bedeckt sind. Nach Schwarzenberg sollen in einem solchen Ofen auf je 35 Theile Stückkies 65 Theile Kiespulver geröstet werden können; nach Angaben aus der Praxis aber nur gleiche Theile. Auf dem Ofen sind in den meisten Fällen Bleipfannen angebracht, in denen ohne weitere Feuerung sämmtliche Kammersäure von 52 auf 60° B. gebracht wird; doch haben einige Fabriken, wegen des leichten Durchschmelzens solcher Pfannen bei irgend welcher Unvorsichtigkeit, sie neben den Ofen gestellt und durch das abgehende Gas geheizt. Auch für Dampfkesselheizung ist die Hitze des Gases verwendet worden.

Wenn die Schicht des Erzstaubes nicht über 0,02 m dicht ist, so soll nach Michel Perret (Wurtz, Diction. de Chim. III, 141) die Oxydation desselben auch ohne mechanisches Umrühren bis auf den Boden der Schichte gehen und ganz vollständig sein; man kommt sowohl bei dem Staube, als bei dem Stückkiese auf 4 bis 5 Proc. Schwefel (Balard, Rapport du Jury International 1867, p. 21; Scheurer-Kestner, bei Wurtz a. a. O., S. 142).

Der oben gezeichnete Ofen hat sieben Platten und ist von der Sohle über 6 m hoch, so daß er, um die Platten bedienen zu können, halb unter die Hüttensohle versenkt und ein Keller angelegt werden muß, was immerhin sehr umständ-

Fig. 60.



lich ist und viel Arbeit verursacht. Später ist dieser Uebelstand dadurch gehoben worden, daß man den Abstand der Platten von 20 cm, wie ihn die obigen Zeichnungen zeigen, auf 10 cm reducirte, und statt 7 Platten nur 4 anwendete (Perret hatte ursprünglich 8 Platten angewendet und war dann sogar auf 16 gegangen, welche jedoch in zwei Gruppen neben einander angebracht waren; das Gas mußte von der obersten Platte der einen unter die unterste der anderen zurückgehen — eine sehr verwerfliche Einrichtung). Dadurch sind die Oefen viel handlicher geworden, nämlich nur 2 m hoch, und können ganz von der Hüttensohle aus bedient werden; freilich kann man eben auch weniger Feinkies darin brennen. Uebrigens soll man trotz der sinnreichen Einrichtung des verticalen mit Abbränden gefüllten und dadurch einen Gasverschluß bildenden Canals *D* beim Chargiren so viel Luft in den Ofen bekommen, daß man nach Balard a. a. O., S. 22, 1 Proc.

Salpeter auf 100 Schwefel mehr dabei consumirt, als wenn man den Stückkies in gewöhnlichen Oefen brennt (?).

Der Olivier-Perret'sche Ofen ist nach Obigem durchaus nicht ohne Mängel und hat eben auch den Uebelstand, daß man an ein bestimmtes Verhältniß zwischen Erzklein und Stückkies gebunden ist; aber trotzdem ist er in Frankreich ausgedehnt angewendet worden, nicht allein von der Gesellschaft St. Gobain, welche sich mit Perret & Cie. fusionirt hatte. Außerhalb Frankreichs hat er dagegen sehr wenig Verbreitung gefunden; in England hat man anfangs die Muffelöfen, dann das Feinmahlen des Staubes auf Mörtelmühlen, in Deutschland früher die Gerstenhöfer'schen und Hasenclever'schen Oefen vorgezogen und neuerdings ist der Olivier-Perret'sche Ofen in seiner eigenen Heimath vielfach von dem sogenannten Malétra'schen verdrängt worden. Wo man Stücke neben einer mäßigen Menge (höchstens dem gleichen Gewicht) von Erzklein zu brennen hat, kann man den modificirten, niedrigen Perret'schen Ofen noch heute sehr empfehlen, zumal da er weniger Staub als der Malétra'sche macht.

Auf demselben Principe beruhend wie der eben beschriebene Ofen, aber in ganz anderer Ausführung, ist der von Hasenclever und Helbig erfundene Ofen, welcher in Fig. 61, 62 und 63 (a. ff. S.) abgebildet ist.

Derselbe stellt eine Combination von Stückkies- und Feinkiesofen vor. Der Stückkiesofen *aa* ist dem belgischen in der Construction sehr ähnlich und stellt eigentlich einen einzigen Ofen vor, dessen Rost (mit beweglichen Roststäben) nur durch niedrige Zwischenmauern *bb* in vier Abtheilungen zerlegt ist. Die Höhe derselben, und mithin diejenige der Kiesschicht, beträgt nur 40 cm, was für die meisten Kiessorten entschieden viel zu wenig ist, aber jedenfalls ohne Nachtheil für das Princip des Ofens vermehrt werden könnte. Der Gasraum ist ungemein hoch und allen Oefen gemeinschaftlich, und ist über die Nachtheile dieser Construction schon oben S. 148 ein Bedenken geäußert worden. Indessen thut dies dem Principe der Staubröstung keinen Eintrag, da es dabei auf die Construction der Stückkiesöfen jedenfalls nicht sehr ankommen wird. Die Gase der letzteren nun steigen in einem thurmartigen Apparat *c* auf, in welchem acht Platten von Thonmasse *dd* von aus der Figur ersichtlicher Gestalt eingesetzt sind. Die freien Theile der Platten haben einen Neigungswinkel von 38° gegen die Horizontale, und bewirken es, daß das Erzklein (es eignet sich dazu ganz gut ein Gemisch von Erzgraupen und feinem Schliech) an der Oberfläche seines natürlichen Böschungswinkels von 33° geröstet wird; es wird daher eine Erneuerung der Oberflächen und sein Durchgang durch den Ofen dadurch bewerkstelligt, daß man unten vermittelst der Walze *f* Abbrand fortnimmt, sei es continuirlich oder periodisch, worauf von oben immer wieder Erz von Platte zu Platte nachrutschen muß. Das frische Erz wird zunächst in den Trichter *e* gefüllt, wo es zugleich als Gasabschluß für die Röstgase dient, und gelangt von da auf die erste Platte, und bei weiterem Wegnehmen von Erz unten, allmälig auf die anderen Platten, wobei seine Oberfläche fortwährend erneuert wird. Der Raum unterhalb der Platten und oberhalb des Erzes dient den Röstgasen als Canal. Dieselben bewegen sich nach der durch Pfeile angedeuteten Richtung, einmal von *B* nach *C* und auf der nächsten Etage von *C* nach *B* streichend, aufwärts und gelangen so in schraubenförmiger

Fig. 61.

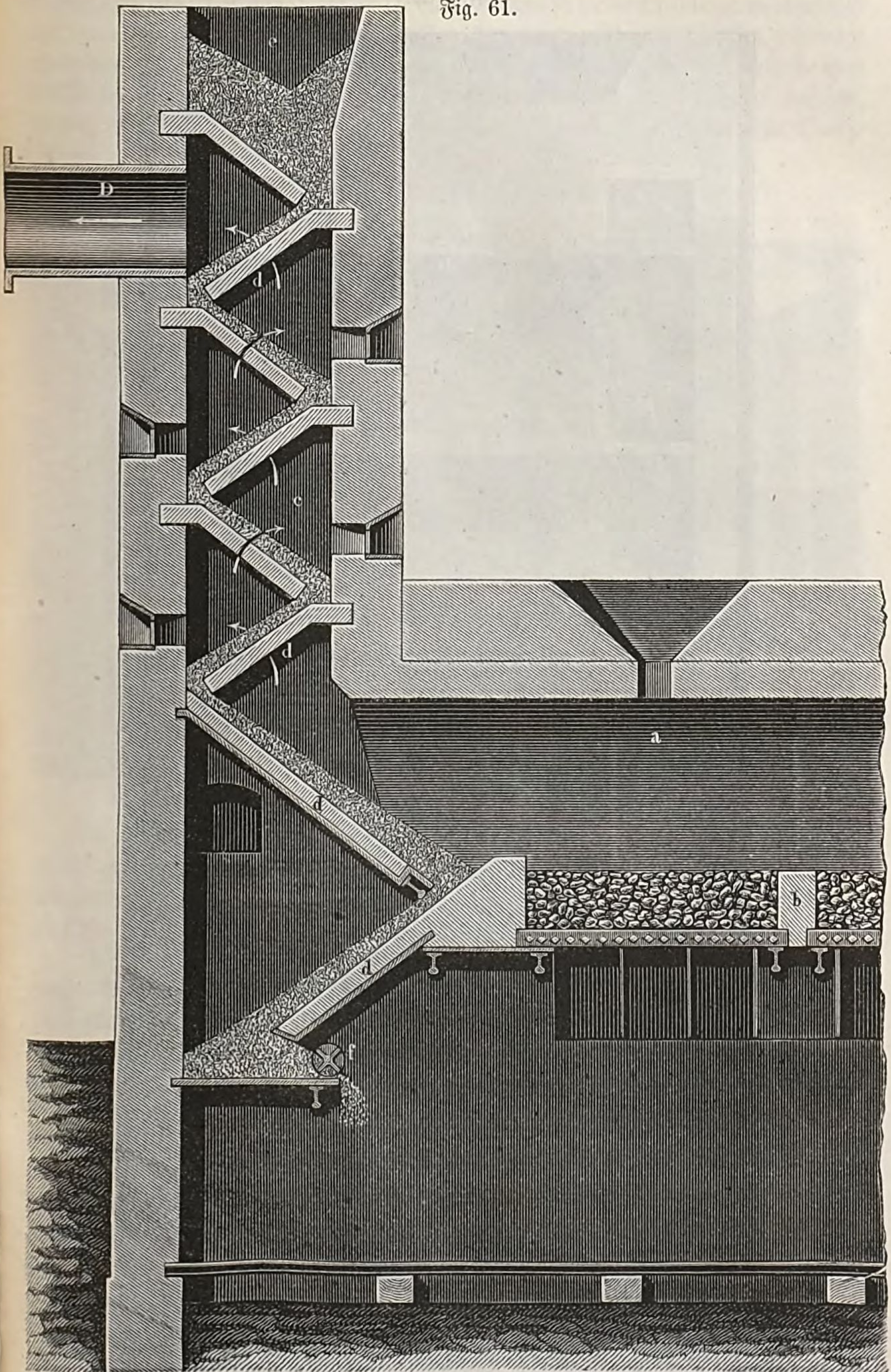
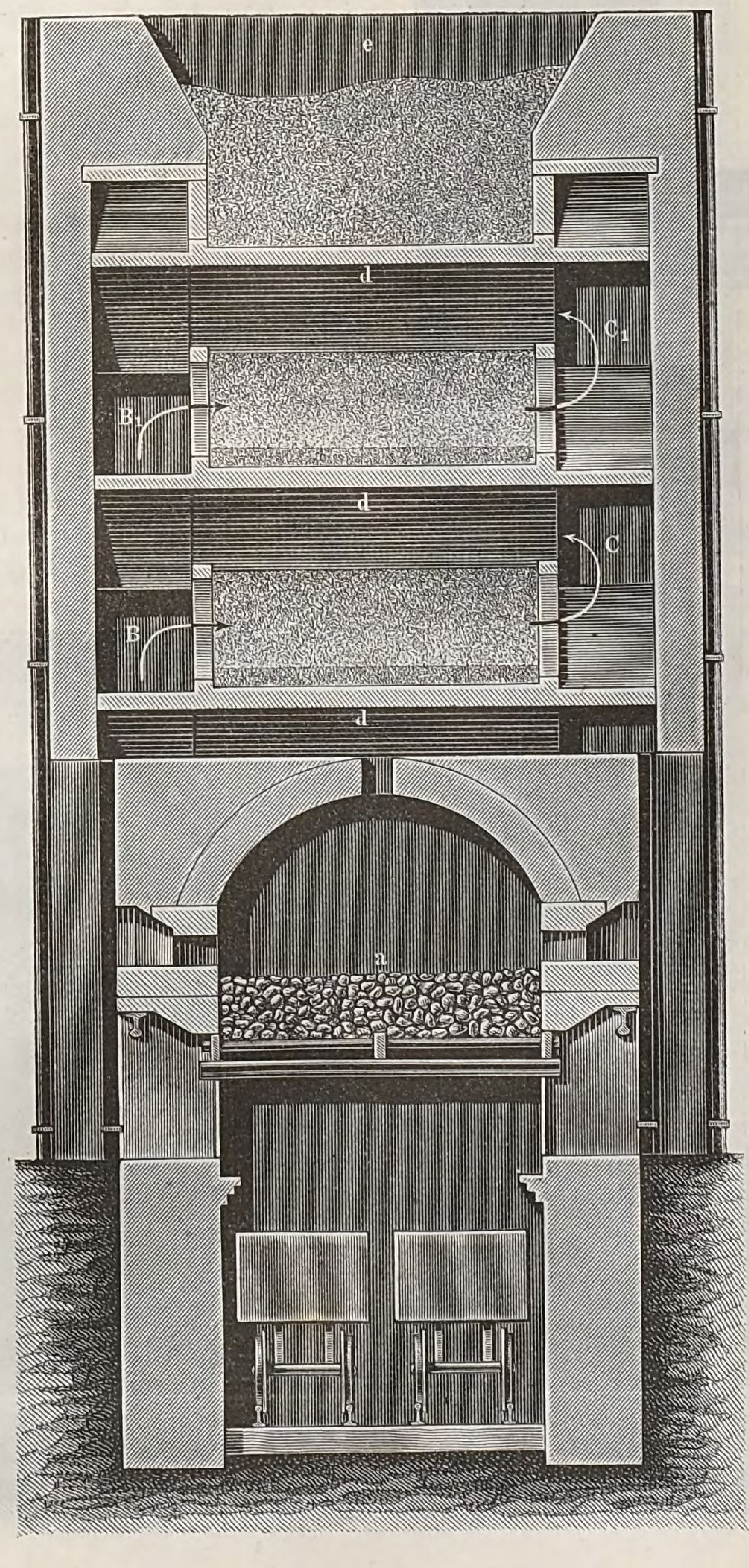
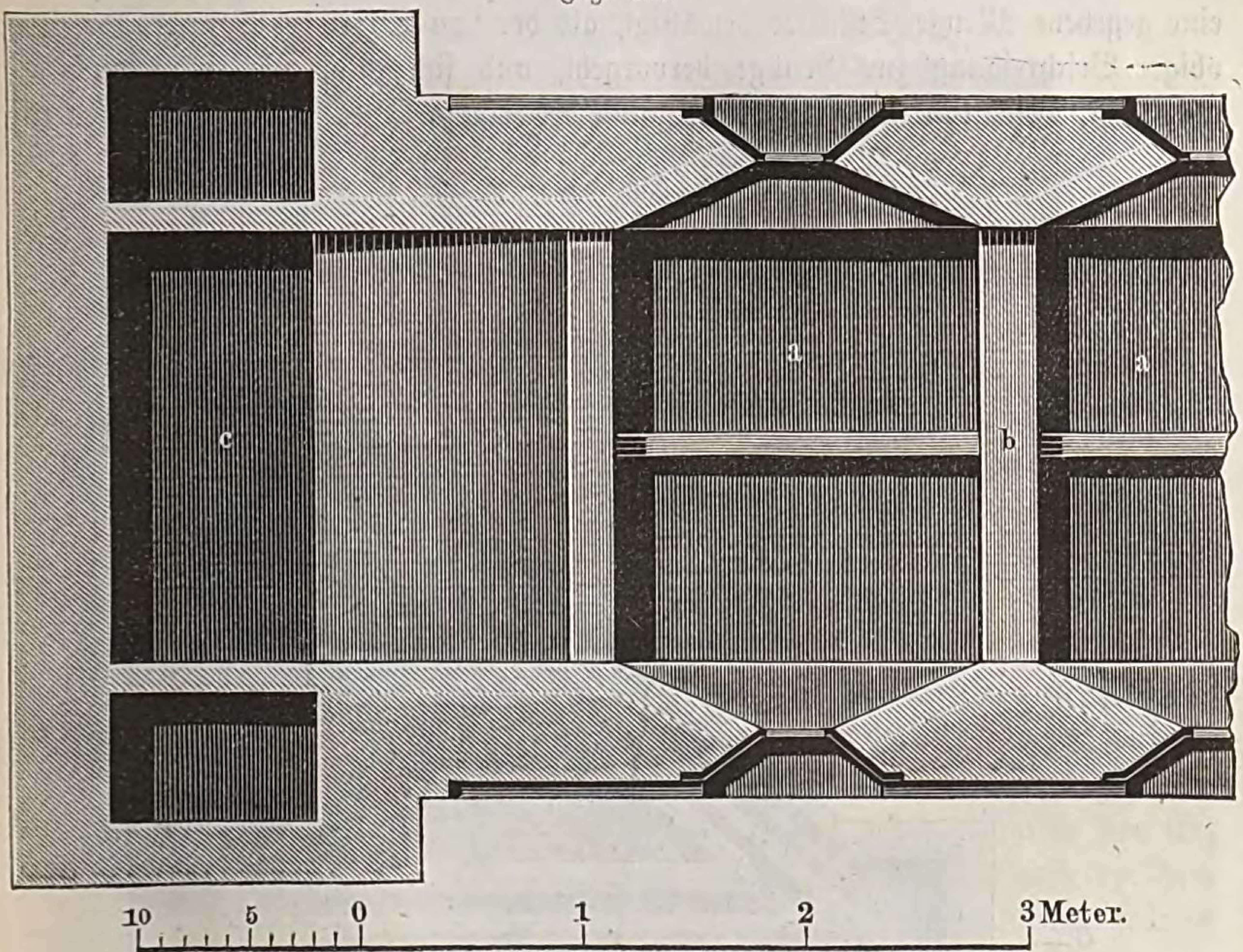


Fig. 62.



Bewegung endlich in den Cylinder *D*, durch welchen sie in die Bleikammern abgeführt werden. Der Ofen verbrennt per 24 Stunden auf den Platten 750 bis 1000 kg Kies von 0,1 bis 8,0 mm Korngröße; auf dem Roste in den vier Abtheilungen 2400 kg. Nach späteren Mittheilungen von Hasenclever (Wagner's Jahresb. 1874, S. 233) setzt man 500 bis 800 kg Feinkies durch und kommt im Durch-

Fig. 63.



schnitt auf 3,7 bis 6,5 Proc. Schwefel in den Abbränden; die höheren Zahlen bei gemengten Erzen mit Kupferkies, Bleiglanz, Blende ꝛc. Die Korngröße des Erzkleins darf bis auf 15 mm gehen.

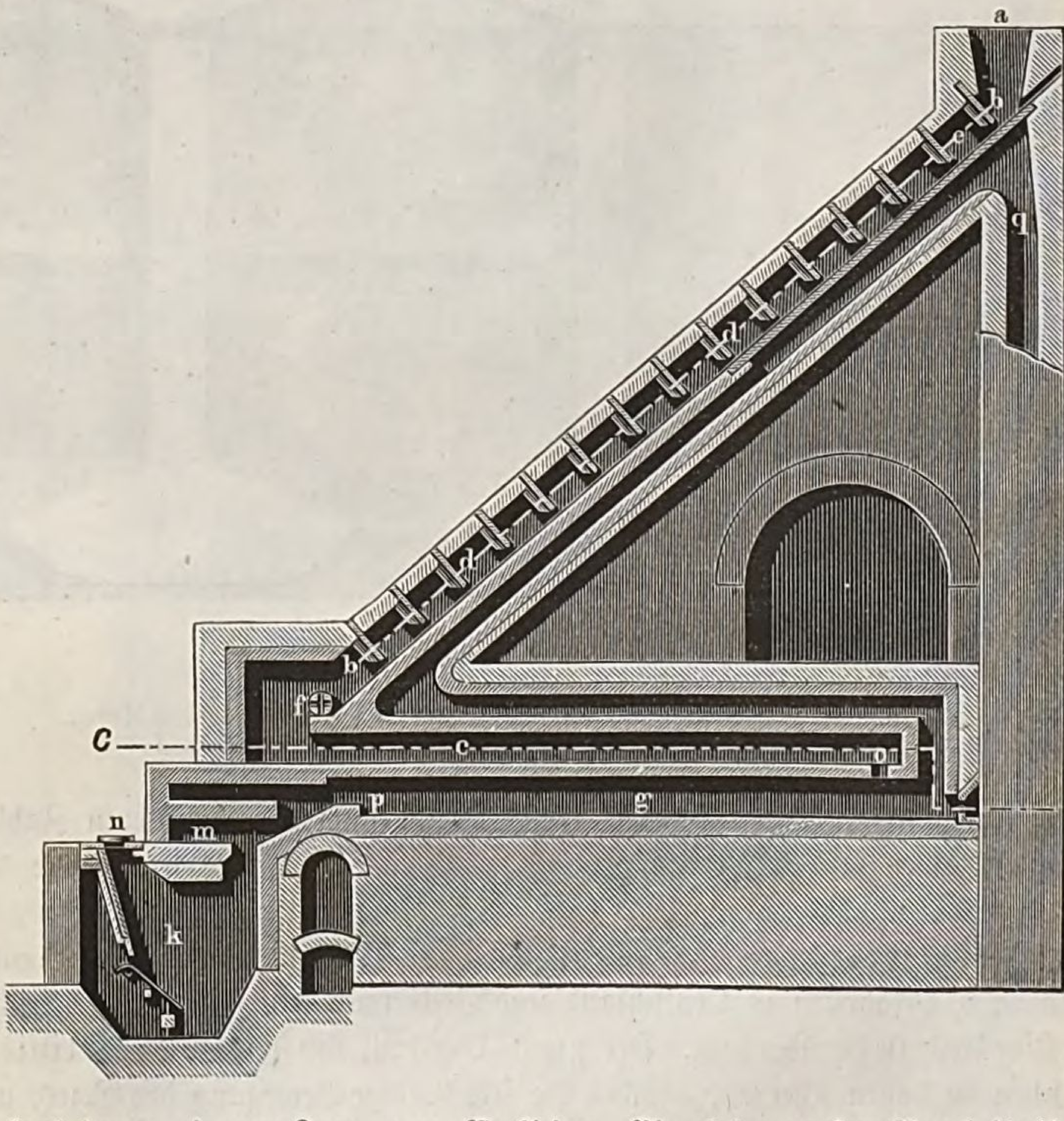
Die Hasenclever-Helbig'schen Röstöfen für Erzklein führten sich in einer großen Anzahl von Fabriken in Deutschland und Oesterreich ein, und wurden früher meist günstige Urtheile darüber laut. Der größte Vortheil, den sie vor den Olivier-Perret'schen zu haben scheinen, nämlich die selbständige Bewegung des Erzes, mit fortwährender Erneuerung der Oberfläche, ist nicht ganz so groß, als man denken sollte, weil der Thurm doch täglich mehrere Male revidirt und dem Rutschen der Erze durch einen dicken Eisendraht nachgeholfen werden muß. Sandige Erze und Graupen rieseln gut nach, dagegen eignen sich mehlige Erze für diesen Apparat nicht, wohl aber ein Gemenge von Körnern und Mehl. Durch die Trennung des Kleinen von dem Stückkies wird die Abröstung des letzteren so befördert, daß man selbst bei harten Erzen auf 2 Proc. Schwefel herabkommen kann, gegenüber 5 Proc. bei der gewöhnlichen Röstung, wo die Graupen und etwas Staub beigemengt bleiben.

Für gewöhnlich wird der Abbrand bei dem Hasenclever-Helbig'schen Thurm continuirlich durch die Walze *f* entfernt, welche durch ein kleines Wasser-

rädchen alle fünf Minuten automatisch umgedreht wird. In der Fabrik zu Liesing bei Wien werden dagegen intermittirend alle sechs Stunden ca. 200 kg Kies (soll wohl heißen, die entsprechende Quantität, also etwa 140 kg Abbrände) entfernt (Hasenclever, Hofmann's amtlicher Bericht 1875, I, S. 162). Dieses Verfahren eignet sich besser als das continuirliche Abräumen für Erze in Mehlform.

Es ist übrigens zu bemerken, daß dieser Ofen erheblich weniger Feinkies auf eine gegebene Menge Stückkies bewältigt, als der von Olivier-Perret, wie aus obiger Beschreibung zur Genüge hervorgeht, und sich also, wie er es auch beansprucht, wesentlich nur zur Bewältigung des Klopfabfalles eignet, nicht aber zur

Fig. 64.

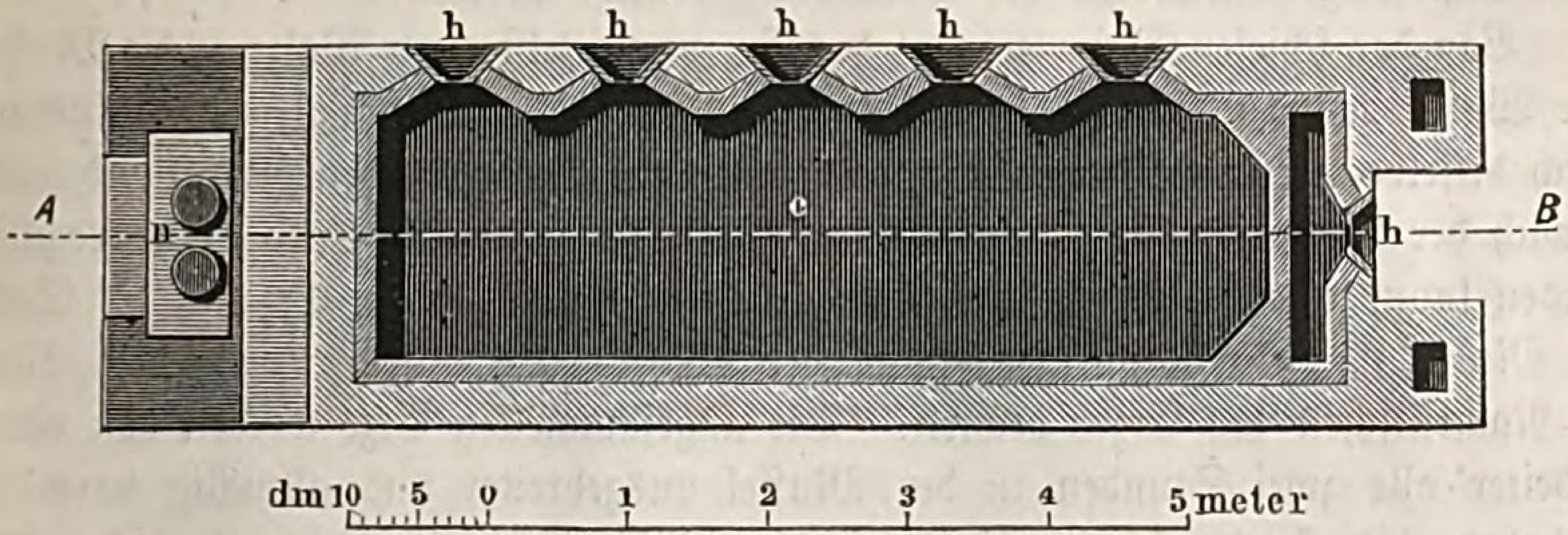


Aufarbeitung eigener Lager von Erzklein. Ein sehr großer Vortheil ist es aber dabei, daß man sämmtliche Klopfabfälle unter 15 mm Korngröße direct, ohne Mahlen, verwenden kann.

Im Jahre 1873 wären nach dem französischen amtlichen Bericht über die Wiener Ausstellung (II, S. 5) schon 46 Hasenclever-Helbig'sche Oefen erbaut worden, doch erhellt daraus nicht, wie viele davon auf die eigentlich für Schwefelsäurefabrikation bestimmte Form kommen, und wie viele noch jetzt in Betrieb stehen. So viel ist sicher, daß jedenfalls die Mehrzahl derselben wieder eingegangen ist, und den unten zu beschreibenden Etagenöfen (nach Malétra) hat Platz machen müssen.

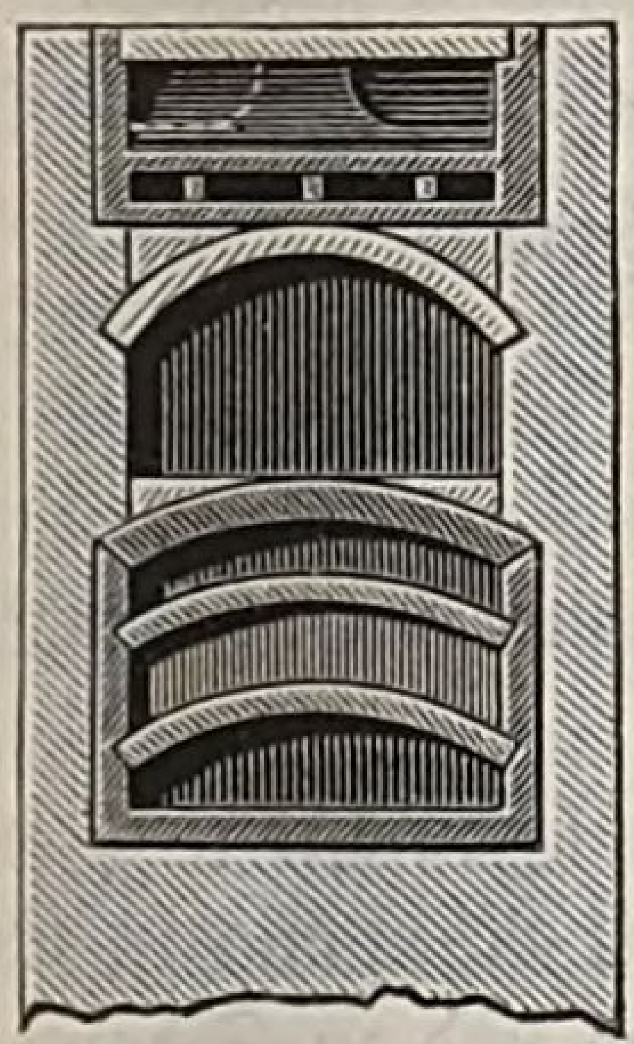
Es sind von Hasenclever auch noch mehrere andere Constructionen für Röstung von Erzklein angegeben worden, namentlich für Zinkblende berechnet, z. B.

Fig. 65.



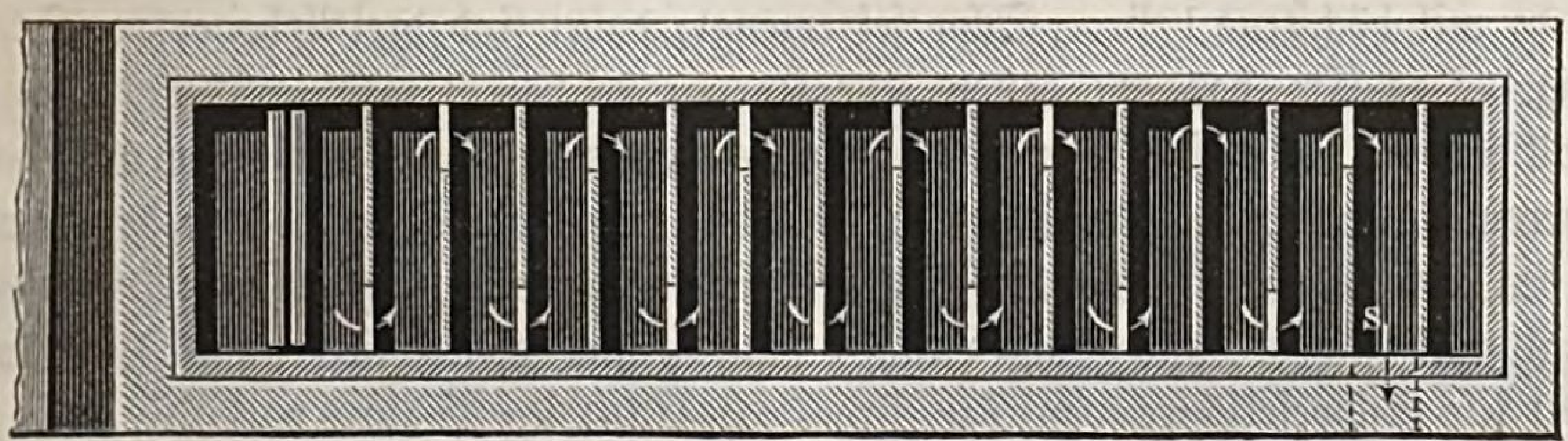
eine Combination eines solchen Apparates mit einem Muffelofen und einem Flammofen zugleich (R. Hasenclever, Zeitschr. d. Vereins deutsch. Ingenieure XVI, S. 505; Dingl. Journ. CCVI, S. 274; ferner Hasenclever, Hofmann's amtl. Bericht 1875, I, S. 168); es soll nur die eine von Hasenclever vorgezogene Construction hier aufgenommen werden. Die folgenden Figuren 64, 65, 66 u. 67 werden diese Form erläutern.

Fig. 66.



Das Erz wird oben in den Trichter gefüllt und muß, bevor es in die Muffel gelangt, eine große geneigte Ebene passiren, welche von unten mit dem abgehenden Feuer des Muffelofens geheizt wird. Würde das Erz auf einer mit 43° geneigten Fläche frei herunterrutschen, so würde mit Rücksicht darauf, daß feinkörnige Körper beim Ausschütten in Haufen an ihrer Oberfläche einen annähernd constanten Winkel von 33° bilden, am Ende der geneigten Ebene eine mehr als 1,5 m hohe Erzschicht entstehen und eine Röstung im Innern unmöglich sein. Es befinden sich daher von 50 zu 50 cm Scheidewände *dd*, welche einige Centimeter von der geneigten Fläche entfernt sind und auf der ganzen Fläche dünne Erzschichten herstellen. Die Scheidewände haben eine seitliche Oeffnung und sind so aufgestellt,

Fig. 67.



daß die schweflige Säure aus der Muffel in der durch die Pfeile in Fig. 67 angedeuteten Richtung auf einem langen Wege über das Erz streicht und bei *q* durch

einen Canal in die gemauerte Kühlkammer gelangt. Hierbei findet eine Anreicherung der Gase und eine fortschreitende Vorröstung der Erze statt. Die Feuerungszüge unter der geneigten Ebene sind von der Seite leicht zugänglich und können ohne Schwierigkeit während des Betriebes gereinigt werden.

Von der schiefen Ebene gelangt das Erz vermittelst einer Walze in die Muffel. Die Walze befindet sich bei *f* und ist inwendig hohl, damit Luft zur Abkühlung durch dieselbe circuliren kann. Sie wird durch ein Wasserrädchen bewegt und wirft, je nach der Quantität des aufgegebenen Wassers, die durch einen Hahn regulirt werden kann, alle zwei bis fünf Minuten eine kleine Menge Erz auf die Sohle der Muffel *c*. Durch die Bewegung der Walze wird auf der geneigten Ebene ein Nachrutschen des Erzes bewirkt. Die angesammelten Erze werden von einem Arbeiter alle zwei Stunden in der Muffel ausgebreitet und allmälig vorwärts geschoben, bis sie durch eine Oeffnung *o* auf die Herdsohle zum gänzlichen Abrösten mit directem Feuer gelangen. Die schweflige Säure, welche sich auf der untersten Sohle *g* entwickelt, geht mit den Feuerungsgasen verloren, während die Gase der Muffel und der geneigten Ebene zur Schwefelsäurefabrikation benutzt werden. Die Temperatur des Ofens ist so hoch, daß in allen Abtheilungen Antimon schmilzt. Mit diesem Ofen können auch schwefelarme Blenden vortheilhaft verwerthet werden, denn ein Erz von nur 20 Proc. Schwefel gab noch Gas mit 6 Volumprocent SO_2. Es waren in dem Erze

am Ende der geneigten Ebene *bb*	noch 10 Proc.	Schwefel
am Ende der Muffel bei *o*	6,4 „	„
abgeröstet bei *p*	1,2 „	„

Der Flammofen wird durch eine Gasfeuerung *k* erhitzt, um eine gleichmäßige Temperatur und Kohlenersparniß zu erzielen.

Diese Oefen haben sich für Blende sehr gut bewährt (Zeitschr. f. d. chem. Großgewerbe I, 76). Sie finden sich nicht nur in der Fabrik Rhenania zu Stolberg, sondern auch zu Lethmate bei Iserlohn, zu Oberhausen und zu Schoppinitz in Schlesien. Man soll darin nicht mehr Kohle als in gewöhnlichen Flammroftöfen (28 Proc. von der rohen Blende), aber um 1,60 Mark per 1000 kg Blende höheren Arbeitslohn brauchen, wofür eben der Betrieb auf Schwefelsäure entschädigt. Zu Reckehütte bei Schoppinitz in Oberschlesien sind acht solche Oefen in Betrieb, deren jeder in 24 Stunden aus 3500 kg Rohblende mit Aufwand von 2000 kg Klarkohle (also ca. 60 Proc., nicht 28 Proc.!) 2750 kg geröstete Blende mit höchstens 1 Proc. Schwefel erzeugt; dabei sind drei Arbeiter per Schicht thätig. Das Erz hat am besten eine Korngröße von 3 mm; gröberes röstet zu unvollständig ab, kleineres rutscht nicht continuirlich herab, außer wenn es mit gröberem gattirt ist. Es gelangt mit 10 bis 12 Proc. Schwefel von der Muffel auf den Flammherd. Je vier Oefen gehen in ein Bleikammersystem von 3800 cbm Inhalt mit Glover- und Gay-Lussac-Thurm und dieses liefert in 24 Stunden 6000 kg Schwefelsäure von 50 Proc. = 4000 kg Säure von 66° B. In Lethmate werden von 32 Proc. des Schwefels der Blende 20 Proc. als schweflige Säure den Kammern zugeführt, 7 Proc. entweichen als eben solche mit den Flammofengasen in die Luft, und 5 Proc. bleiben im Erz, welches nochmals durch

Walzen zerkleinert und in den Ofen zurückgebracht wird (vergleiche auch oben Seite 101).

Aus einer weiteren Veröffentlichung von Hasenclever (Polytechn. Journ. CCXXVII, 71) über diesen Ofen geht hervor, daß der Durchschnittsgehalt des Erzes am Ende der Muffel 8,75 Proc. Schwefel beträgt, aber öfters auf 12 bis 16 Proc. ansteigt; es rentirt daher die Schwefelsäurefabrikation aus Blende bei dem niedrigen Stande der Pyritpreise sehr wenig, und der betreffende Schwefelgehalt wird doch eben aus der Muffel in Form von schwefliger Säure, Schwefelsäure (d. i. Anhydrid) und Vitriolen in die Luft gejagt. Er beschreibt a. a. O. vergebliche Versuche, diese Gase durch Kugeln aus Kochsalz (nach Hargreaves), durch gleichzeitige Zuführung von Schwefelwasserstoff und Wasser, und durch Anwendung von Ventilatoren und Coakstürmen mit Wasser zu condensiren. Im letzteren Falle bleibt jedenfalls die schweflige Säure meistens zurück und kann nur durch große Verdünnung mit Luft und sehr hohe Schornsteine unschädlich (?) gemacht werden. Besser als mit dem Ventilator gelang die Absorption der Säuren ohne einen solchen durch Anwendung eines Bleithurmes von 6 m Durchmesser und 15 m Höhe; selbst dieser aber condensirt doch nur einen Theil der Schwefelsäure, da deren Anhydrid bekanntlich sehr schwer zu absorbiren ist.

Demselben Uebelstande, nämlich dem Entweichen von sauren Gasen, freilich nicht für den speciellen Fall der Blende, sondern im Allgemeinen für Schwefelsäure- und Salzsäurefabrikation, sucht ein englisches Patent von Rayner und Crookes (28. Juli 1875) abzuhelfen, welches am besten an dieser Stelle erwähnt werden kann. Man soll die Gase durch ein cylindrisches oder kugelförmiges Gefäß leiten, welches um eine hohle Axe rotirt; vermittelst letzterer sollen damit absorbirende Substanzen, wie Natronhydrat, Thonerde, Aetzkalk, kohlensaures Natron oder Kalkstein in fester oder flüssiger (breiförmiger) Form mit dem Gase in innige Berührung gebracht werden; die entweichende Kohlensäure kann zur Bicarbonatfabrikation benutzt werden. Abgesehen von der völligen Unthunlichkeit des letzten Vorschlages scheint das Patent auch sonst keine praktische Anwendung gefunden zu haben.

Sämmtliche bisher besprochene Apparate zur Verbrennung von Pyritklein sind von einer äußeren Wärmequelle abhängig. Während die Muffelöfen gewöhnliches Brennmaterial consumiren, setzen die übrigen Einrichtungen die Mitwirkung von Stückkiesen voraus, und zwar selbst der weitest gehende Apparat, der Ofen von Perret und Olivier, immer noch dasselbe Gewicht wie von Erzklein. Damit ist aber augenscheinlich den Bedürfnissen der Fabrik noch nicht Genüge geleistet, denn es kommen enorme Mengen von Pyrit in Schliechform vor, theils als Grubenklein, theils als Schliech von nasser Aufbereitung, und in manchen Fällen, wie bei der Zinkblende, hat man es mit einem absichtlich gepulverten Minerale zu thun, bei dem Stücke ganz außer Anschlag fallen. Für diese Fälle, wo man auf Mitanwendung von Stückkies verzichten mußte, gab es bis zur Erfindung des Gerstenhöfer'schen Röstofens eigentlich nur die Gefäßöfen, mit allen ihren Uebelständen, und wenn man im Falle der Zinkblende und anderer Erze, wo das Metall die Hauptsache und die schweflige Säure ganz und gar Nebensache war, die Gefäßöfen immerhin anwendete und wohl noch jetzt anwendet, so ging dies

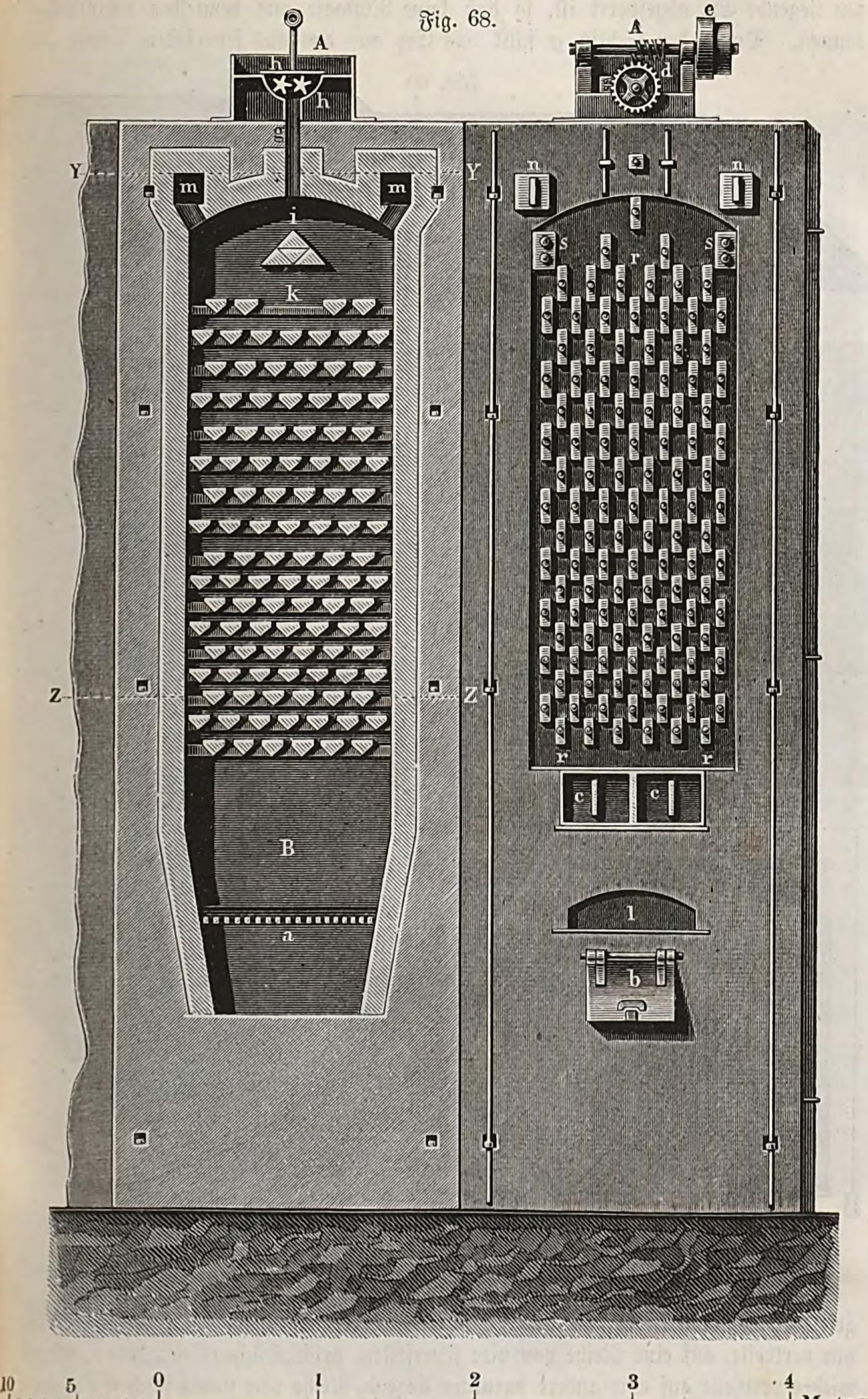
doch nur ausnahmsweise und mit großen Uebelständen für diejenigen Erze an, bei denen der Schwefel den eigentlich werthvollen Theil bildet, also beim eigentlichen Pyrit. Es wurde daher die Erfindung des Gerstenhöfer'schen Ofens mit großer Freude und etwas zu hoch gespannten Erwartungen begrüßt, und wenn auch gerade dieser Ofen nicht alle Hoffnungen erfüllt hat, so hat er doch den Anstoß zur Construction von anderen, dem Schwefelsäurefabrikanten mehr dienlichen Apparaten gegeben.

Der Schüttofen von Moritz Gerstenhöfer ist zuerst im Jahre 1865 bekannt geworden, obwohl er schon etwas früher in Arbeit gewesen zu sein scheint. In Schwarzenberg's Werk, S. 415 bis 420, ist eine ausführliche Beschreibung mit Abbildungen, welche größtentheils noch paßt, und daher hier wiedergegeben werden soll. Die Fig. 68 bis 71 stellen einen Schüttofen im Maßstab von $^1/_{50}$ der wirklichen Größe dar, nämlich Fig. 68 einen Verticalschnitt nach den Linien *VV* der Grundrisse Fig. 69 und Fig. 71, nebst einer Vorderansicht des Ofens; Fig. 69 einen Horizontalschnitt nach den Linien *YY* in Fig. 68 und 70, und daneben eine obere Ansicht des Ofens; Fig. 70 einen Verticalschnitt nach den Linien *XX* der Grundrisse Fig. 69 und 71, und Fig. 71 einen Horizontalschnitt nach den Linien *ZZ* in Fig. 68 und 70.

Der innere Raum (Schacht) dieses Ofens, welcher mit feuerfesten Steinen ausgefüttert ist, hat 5,2 m Höhe, 1,3 m Länge und 0,8 m Breite im Lichten. Wenn ein Schüttofen in Betrieb gesetzt werden soll, so muß man ihn vorher bis zum Weißglühen erhitzen. Zu diesem Zwecke wird ein aus einzelnen Stäben bestehender Rost *a*, Fig. 68 und 70 eingelegt, die Oeffnung *l*, welche dazu gedient hat, vermauert und dann auf dem Rost ein starkes Feuer unterhalten. Das nöthige Brennmaterial wirft man durch die Oeffnungen *c* ein, welche mit gußeisernen Thürplatten geschlossen sind. Die untere Thür *b* bleibt für den Luftzufluß offen.

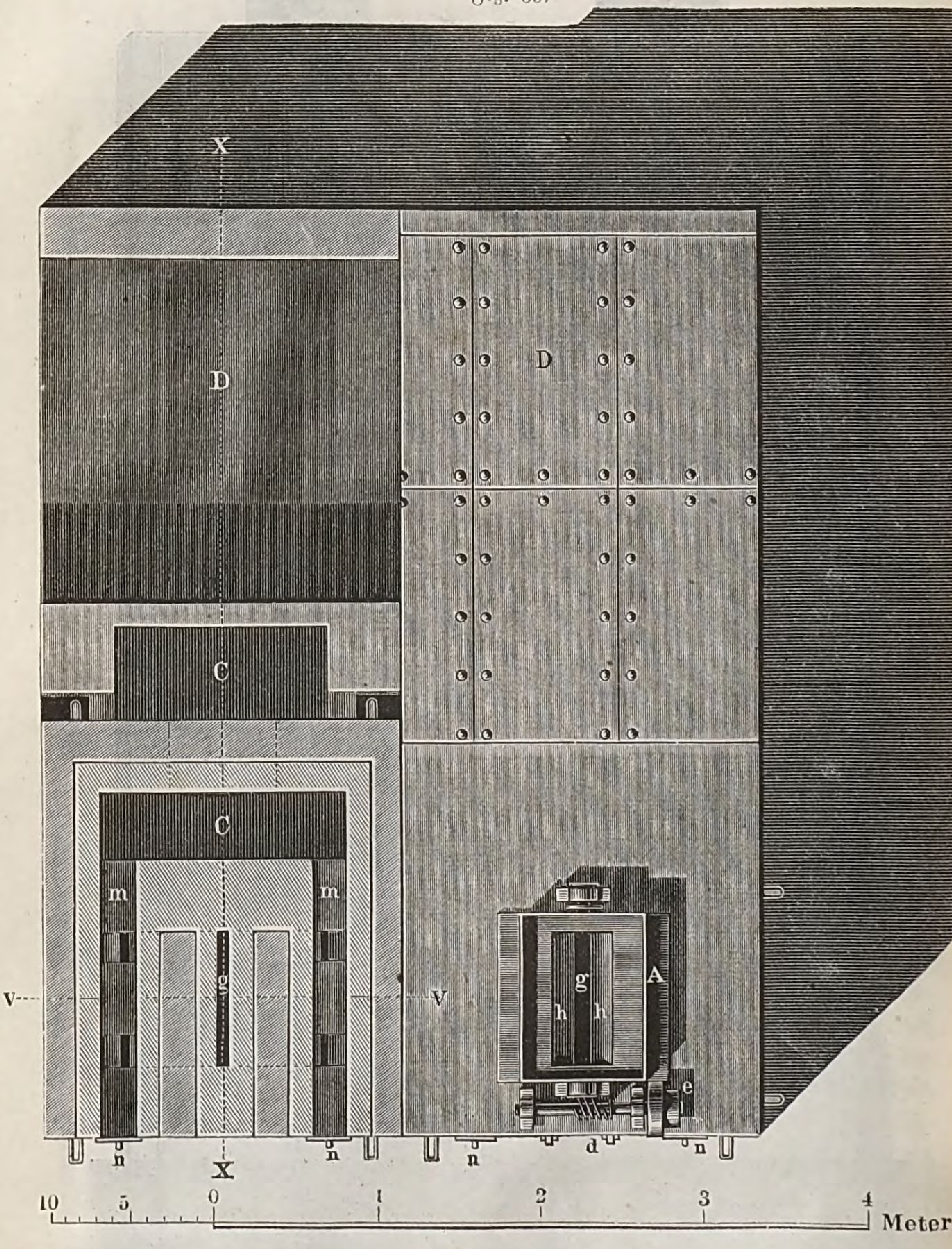
Die Verbindung des Ofens mit den Bleikammern sperrt man während der Anheizung und öffnet dagegen einen Seitencanal, durch welchen die Verbrennungsproducte in eine Esse strömen. Nachdem der Ofen Weißglühhitze erlangt hat, wird die Erzzuführung langsam in Gang gesetzt. Um dieselbe ganz regelmäßig erhalten zu können, muß das Erz als vollkommen trocknes Pulver von gleichmäßigem feinen Korne aufgegeben und deshalb vorher gesiebt werden. Man schüttet es in den auf der Platform des Ofens befindlichen gußeisernen Kasten *A*, auf welchen noch ein hölzerner Rumpf aufgesetzt wird und der die Schüttvorrichtung zur Regulirung der Erzzuführung enthält. Dieselbe ist mit zwei cannelirten Walzen versehen, welche, bei 1 cm breiter Walzenrippe, im Walzenkörper 5 cm und in den Rippen 8 cm Durchmesser haben und mittelst des Getriebes *d* durch eine an der Riemenscheibe *e* regelmäßig wirkende Kraft in entgegengesetzten Richtungen um ihre Axen gedreht werden. Durch die Geschwindigkeit dieser Walzen, welche man anfangs nur je einen Umgang in fünf Minuten machen läßt, wobei das Füllen des Ofens etwa sieben Stunden erfordert, wird die Erzzuführung quantitativ geregelt. Der über den Walzen befindliche Deckel *f*, welcher in verschiedenen Entfernungen von derselben aufgehängt werden kann, schützt sie gegen den Druck der darüber liegenden Erzmasse. Die Walzen lassen das Erz, welches sie abnehmen, in den Schlitz *g* fallen, der durch das in dem Halbcylinder *h* über den Wal-

Fig. 68.



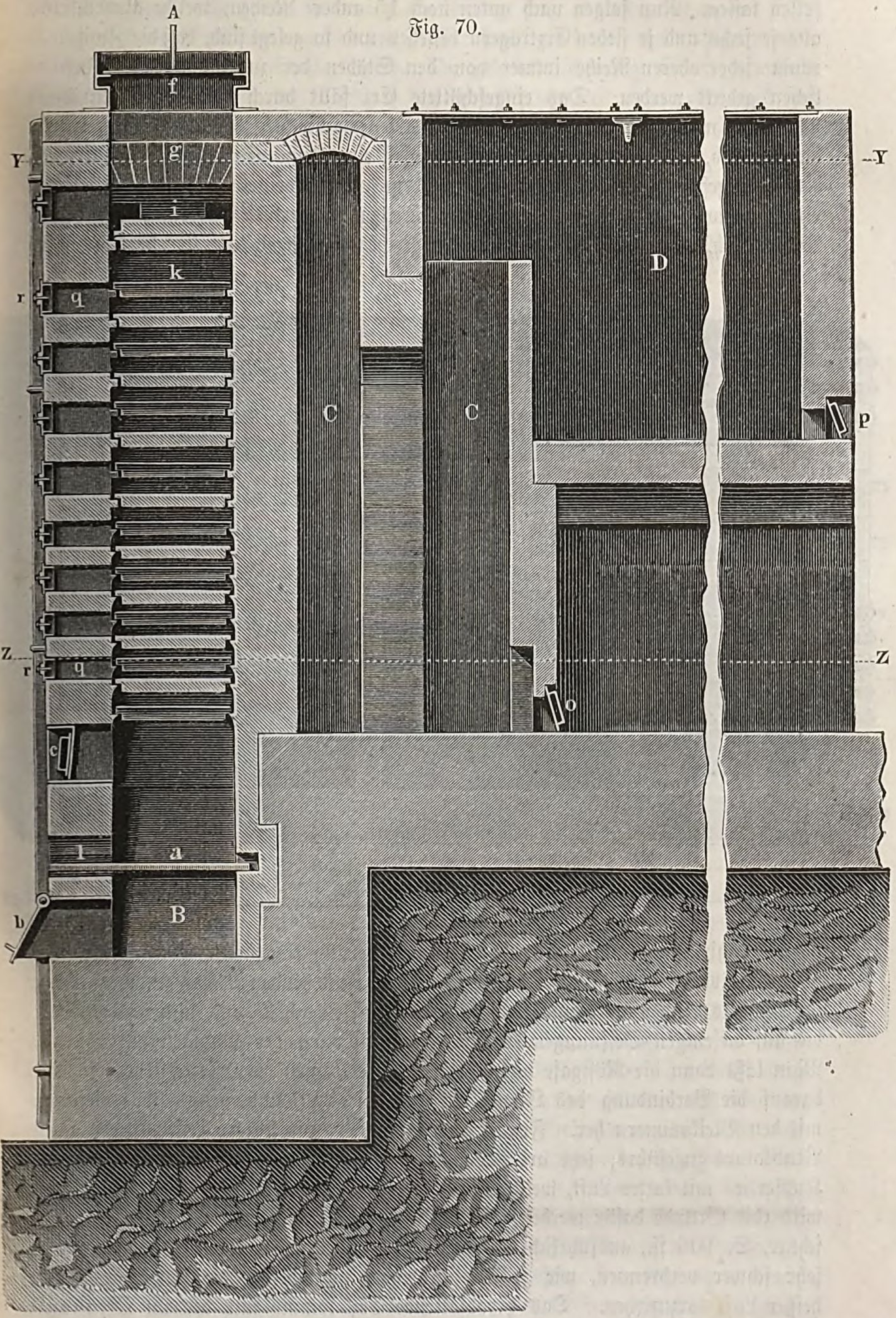
zen liegende Erz abgesperrt ist, so daß keine Röstgase aus demselben entweichen können. Durch den Schlitz *g* fällt das Erz auf das aus feuerfestem Thon an-

Fig. 69.



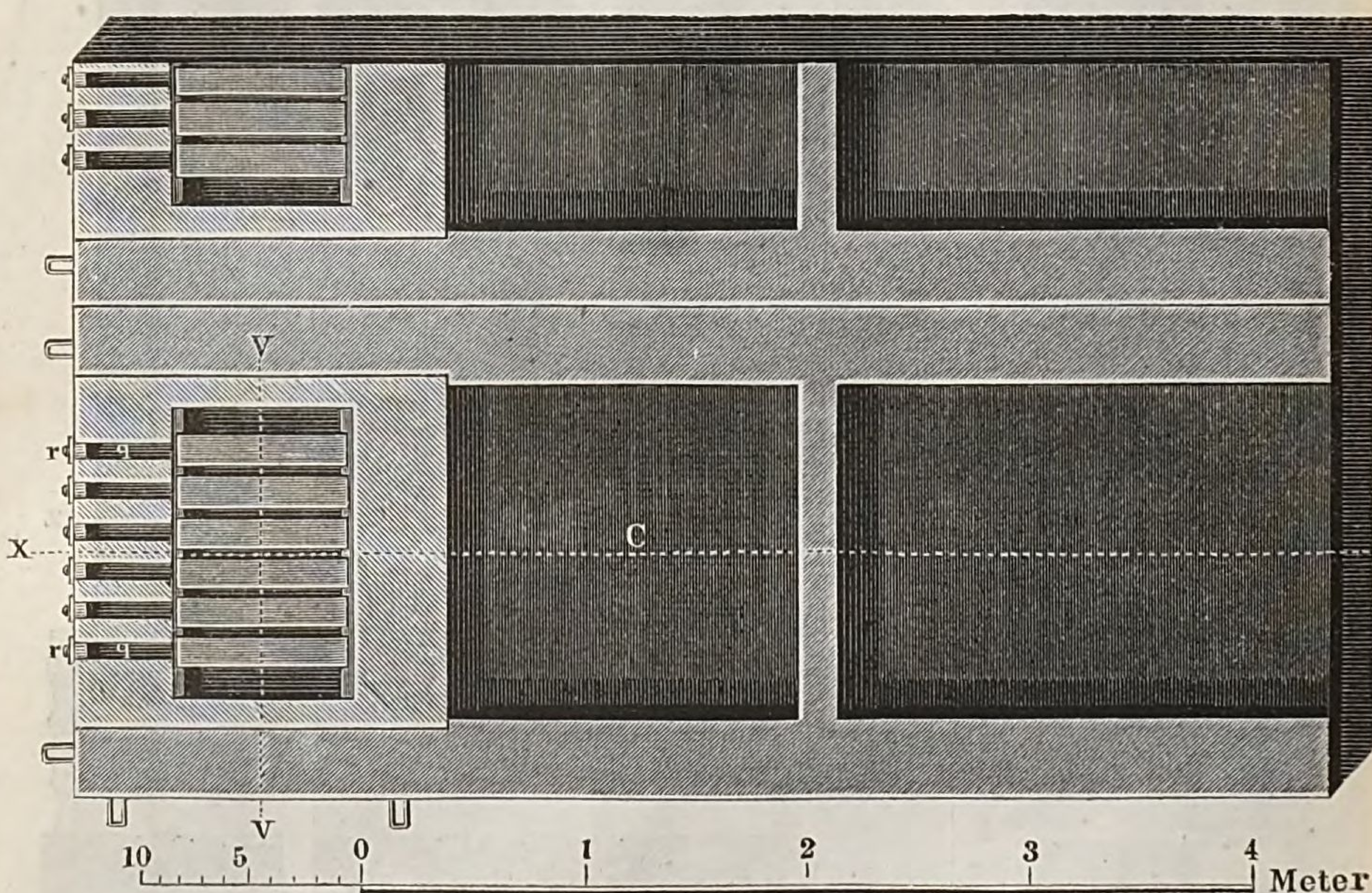
gefertigte Prisma *i*, Fig. 68 und 70, und gelangt von diesem, nach beiden Seiten hin vertheilt, auf eine Reihe von vier feuerfesten, prismatischen Thonstäben, die es wieder vertheilt auf eine andere darunter liegende Reihe von sieben solchen Trägern

Fig. 70.



fallen lassen. Nun folgen nach unten noch 15 andere Reihen, welche abwechselnd aus je sechs und je sieben Erzträgern bestehen und so gelegt sind, daß die Zwischenräume jeder oberen Reihe immer von den Stäben der zunächst darunter befindlichen gedeckt werden. Das eingeschüttete Erz fällt durch diese Zwischenräume nach und nach in den unteren Theil des Ofenschachtes *B*, der als Sammelraum dient, herab, indem es bei jeder Passage durch eine Reihe von Trägern der tieferen Reihe aufgefangen wird und dann, nachdem es auf denselben seinen natürlichen Böschungswinkel erreicht hat, nach beiden Seiten hin vertheilt, abermals herabfällt. Sobald sich, von unten gezählt, die vierte Reihe der Träger zu füllen beginnt, wird

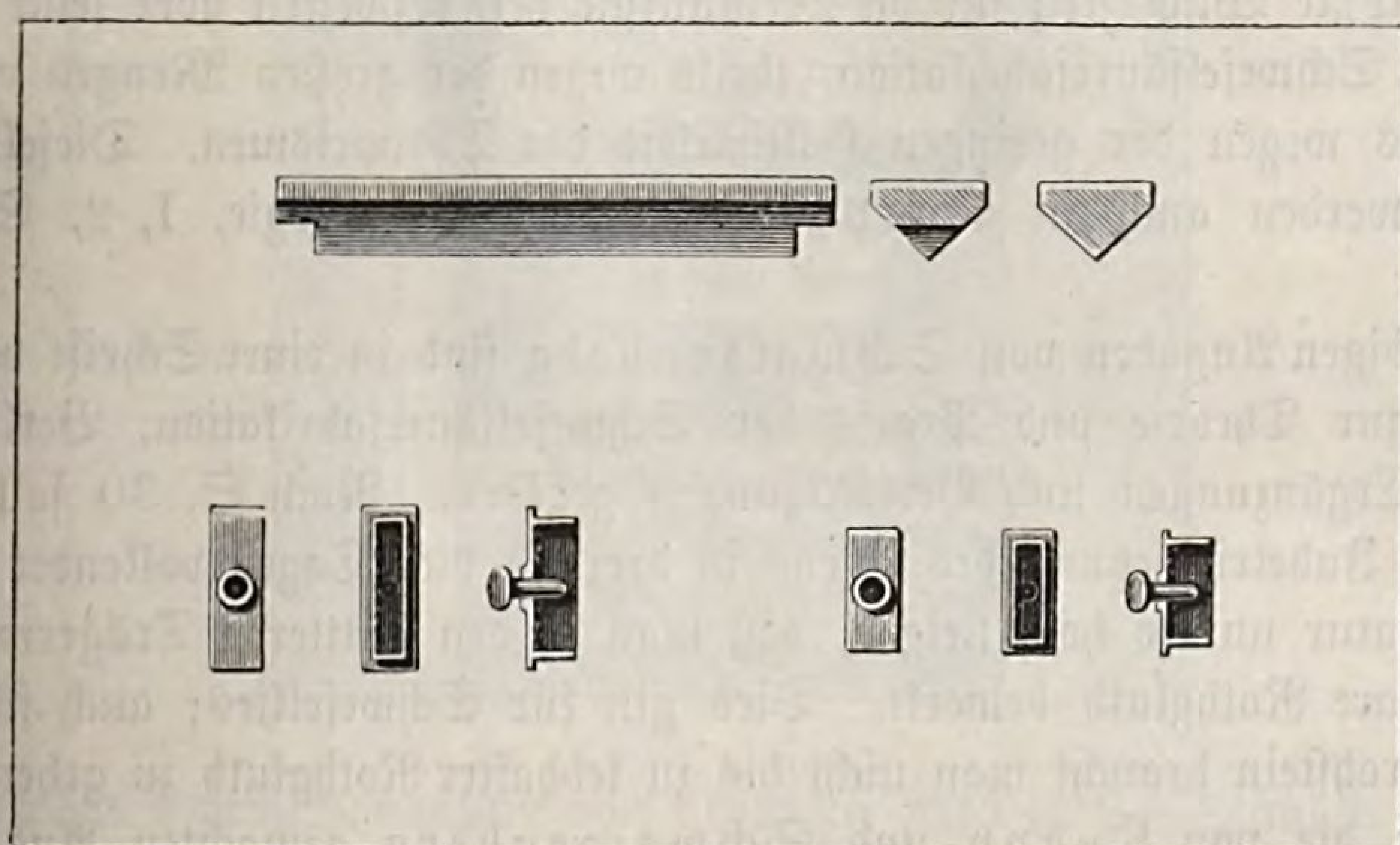
Fig. 71.



die bis dahin auf dem Roste *a* unterhaltene Feuerung eingestellt. Dann zieht man die Roststäbe einzeln heraus, mauert die dabei entstehenden Löcher zu, reinigt den unteren als Aschenfall benutzten Raum des Ofenschachtes und schließt denselben bis auf diejenigen Oeffnungen, welche zur Zuführung der nöthigen Luft dienen. Man läßt dann die Röstgase noch eine kurze Zeit durch die Esse abziehen, schließt darauf die Verbindung des Ofens mit der Esse vollkommen und stellt diejenige mit den Bleikammern her. Früher wurde immer nur heiße Luft mittelst eines Ventilators zugeführt; jetzt arbeitet man bei der Röstung von Schwefelkies und Kupferkies mit kalter Luft, welche durch die im Ofen wirkende Zugkraft eingesaugt wird (die Gründe dafür werden von Bode in seiner später zu erwähnenden Broschüre, S. 105 ff., ausführlich dargestellt). Für einfache Schwefelmetalle, welche sehr schwer verbrennen, wie z. B. Zinkblende, ist indessen die Anwendung von heißer Luft vorzuziehen. Das herabfallende Erz kommt mit der im Ofen auf-

steigenden Luft solchergestalt in innige Berührung, daß es mit zunehmender Oxydation und Entschwefelung immer sauerstoffreichere Luft findet, wodurch seine vollkommene Röstung sehr erleichtert wird. Die gebildete schweflige Säure, der überschüssige Sauerstoff und der Stickstoff der eingeführten Luft ziehen oben aus dem Ofen durch die Canäle *m*, Fig. 68 und 69, welche zur Erleichterung der Reinigung mit Einsatzthüren *n* versehen sind, in den Hauptcanal *C* und aus diesem durch die Flugstaubkammer *D* nach den Bleikammern ab. Die mit eisernen Vorsatzthüren verschlossenen Oeffnungen *o* und *p*, Fig. 70, dienen bei der Reinigung des Hauptcanals und der Flugstaubkammer. Letztere ist mit eisernen Platten be-

Fig. 72.



deckt, auf denen das Erz getrocknet wird. In der Vorderwand des Ofens befinden sich, den Zwischenräumen zwischen den Erzträgern entsprechend, die Oeffnungen *q*, Fig. 70 und 71. Dieselben sind mit eisernen Büchsen *r* geschlossen, welche vorn ein rundes, mit Thonpfropf versehenes Loch haben. Sie dienen zur Beobachtung der Röstung und zur Einführung eines eisernen Hakens, wenn die Zwischenräume zwischen den einzelnen Erzträgern aufgeräumt werden sollen, was etwa alle drei Stunden nöthig ist. Auch im obersten Theile des Ofens muß von Zeit zu Zeit der Flugstaub, welcher sich dort ansammelt, weggestoßen werden. Dies geschieht durch die Büchsen *s*, Fig. 68. Die Einrichtung der Büchsen und der Erzträger ist aus den in Fig. 72 gegebenen Skizzen ohne Weiteres verständlich.

In einem solchen Schüttofen sollen täglich 5000 kg, nach anderen Angaben aber nur 2000 kg Kies geröstet werden. Nach Bode, Beiträge 2c., S. 42, ist die eine Zahl viel zu hoch für Schwefelkies und 2500 bis 3000 kg das richtige Quantum. Bei diesem Quantum muß der Sammelraum *B* alle sechs Stunden einmal geleert werden. Um die dabei unvermeidliche Einströmung von Luft möglichst zu beschränken, wird das Kratzeisen durch einen kleinen verschließbaren Ausschnitt, welcher in der beweglichen Thür *b* angebracht ist, eingeschoben. Beim Betrieb des Schüttofens sind vier Mann nöthig, die aber mehrere Oefen gleichzeitig bedienen können. Das Resultat der Röstung ist hauptsächlich von der Geschicklichkeit und Aufmerksamkeit des mit der Räumung zwischen den Erzträgern beauftragten Arbeiters abhängig. Bei normalem Gange der Röstung herrscht die höchste

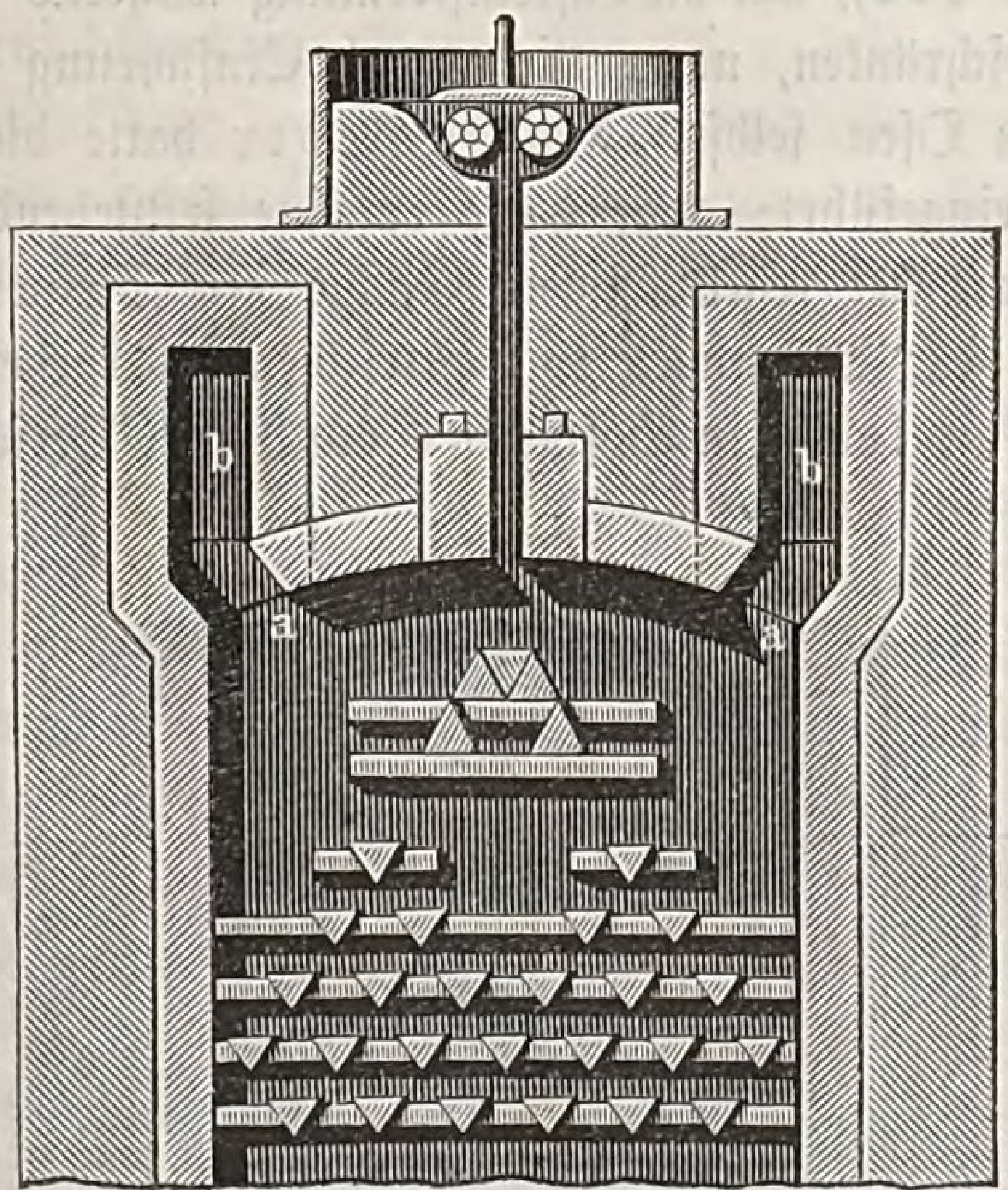
Temperatur, nämlich Weißgluth, in der halben Höhe des Schachtes; weiter nach oben nimmt die Hitze bis zu schwacher Rothgluth ab, während die untersten Erzträger nicht mehr glühend sind. Wenn zu viel Luft einströmt, verbreitet sich die Gluth noch weiter nach oben; bei zu wenig Luft sinkt sie dagegen abwärts, und der Ofen geht im ersteren Falle zu heiß, im letzteren zu kalt. Bei zu heißem Gange wird entweder die Lufteinströmung vermindert oder die Erzzuführung durch Beschleunigung der Drehung der Schüttwalzen vermehrt. Wenn durch zu schnelle Verbrennung Sinterung eintritt, so muß man bis zur Abstellung des Fehlers dem rohen Erze geröstetes zusetzen.

Schwarzenberg mißt (a. a. O., S. 421) dem Gerstenhöfer'schen Ofen die größte Wichtigkeit für die Metallurgie bei, bezweifelt aber seine Nützlichkeit für die Schwefelsäurefabrikation, theils wegen der großen Mengen von Flugstaub, theils wegen der geringen Haltbarkeit der Thonprismen. Dieselben Ausstellungen werden auch in Knapp's chemischer Technologie, I, 2, Seite 314 gemacht.

Zu obigen Angaben von Schwarzenberg sind in einer Schrift von Bode (Beiträge zur Theorie und Praxis der Schwefelsäurefabrikation, Berlin 1872) mehrfache Ergänzungen und Berichtigungen gegeben. Nach S. 30 soll die Anheizung bei Inbetriebsetzung des Ofens in drei bis vier Tagen vollendet sein und die Temperatur nur so hoch steigen, daß man in den mittleren Trägerreihen eben wahrnehmbare Rothgluth bemerkt. Dies gilt für Schwefelkies; auch für Blende und Kupferrohstein braucht man nicht bis zu lebhafter Rothgluth zu gehen. Ferner sind gerade die von Knapp und Schwarzenberg gemachten Ausstellungen nicht begründet, während sie andere wirkliche Mängel des Apparates nicht berühren. Die Zerbrechlichkeit der Erzträger, namentlich ihr Springen bei Temperaturwechseln, rührte nur von Anwendung unpassenden Materials her, und ist bei aus Meißen bezogenen Trägern, sowie bei anderen aus geeignetem Thon angefertigten höchst unbedeutend. Ein zerbrochener Träger macht übrigens einmal keine erhebliche Störung im Ofengange (mehrere solcher würden dies doch sicher thun!) und kann außerdem unschwer entfernt und durch einen neuen ersetzt werden. Die Flugstaubbildung ist freilich größer als bei Muffelöfen, erreicht aber doch quantitativ bei den lebhaftest betriebenen Oefen (in Mansfeld, wo 10000 bis 15000 kg Kupferrohstein per 24 Stunden verbrannt werden) nur 5 Proc.; in Lukanitz in Böhmen bei Röstung von 1750 kg 35procentigem Schwefelkies nur 1,7 Procent des Durchsetzquantums mit 1,12 Proc. Schwefelgehalt. Zu Merzdorf in Schlesien reinigt man die Flugstaubkammern jährlich nur einmal. Es ist daher die Construction des Ofens, wie es Fig. 73 und 74 zeigt, vereinfacht worden. *aa* sind vier seitliche Oeffnungen in dem Ofengewölbe, von welchen allemal je zwei mit den seitlichen Zügen *bb* in Verbindung stehen. Die letzteren münden nach rückwärts direct in die Flugstaubkammer bei *c* aus, treffen aber gegenüber noch einmal einen gemauerten Vorhang *d*, durch welchen dem Gasstrome eine niedergehende Richtung ertheilt und somit gleich im vorderen Theile der Flugstaubkammer das Ausfallen der Staubtheilchen wirksam befördert wird. Nach vorn, in der Arbeitsseite des Ofens, sind die beiden Züge *bb* fortgesetzt und können hier durch eine vorgesetzte Platte *e* geschlossen werden. Um die Züge zu reinigen, wird letztere entfernt und vermittelst einer Krücke

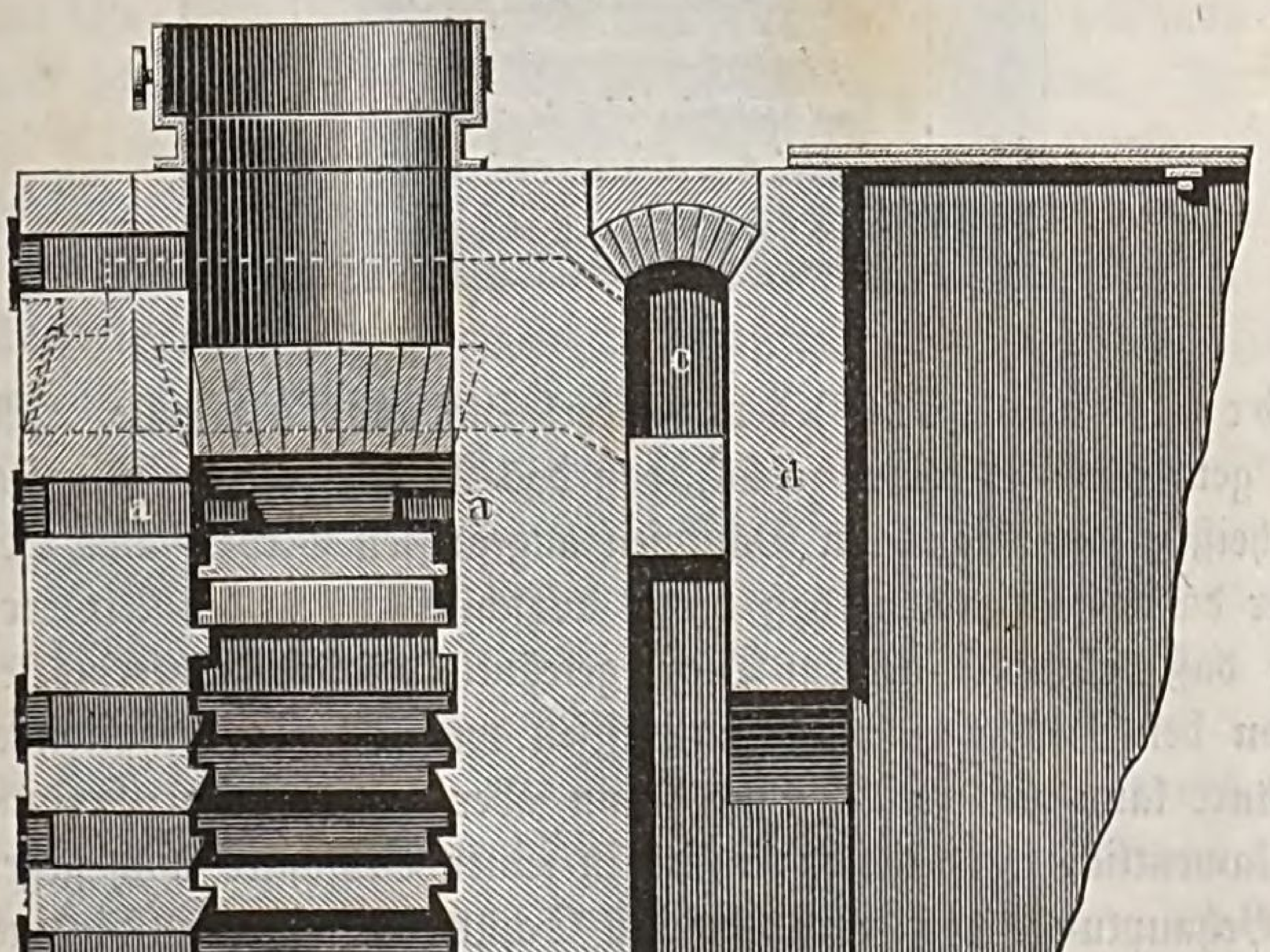
der Flugstaub theils durch die Oeffnungen *a* in den Ofenschacht hinein=, theils weiter hinten bei *c* in die Flugstaubkammer hinabgestoßen, was in wenigen Minuten geschehen kann, einschließlich des Zusetzens und Verschmierens der Platte. Bei

Fig. 73.



dem normalen Durchsetzquantum von 2000 kg Kies in 24 Stunden braucht dies nur einmal wöchentlich zu geschehen. Durch die neue Einrichtung wird schon an

Fig. 74.

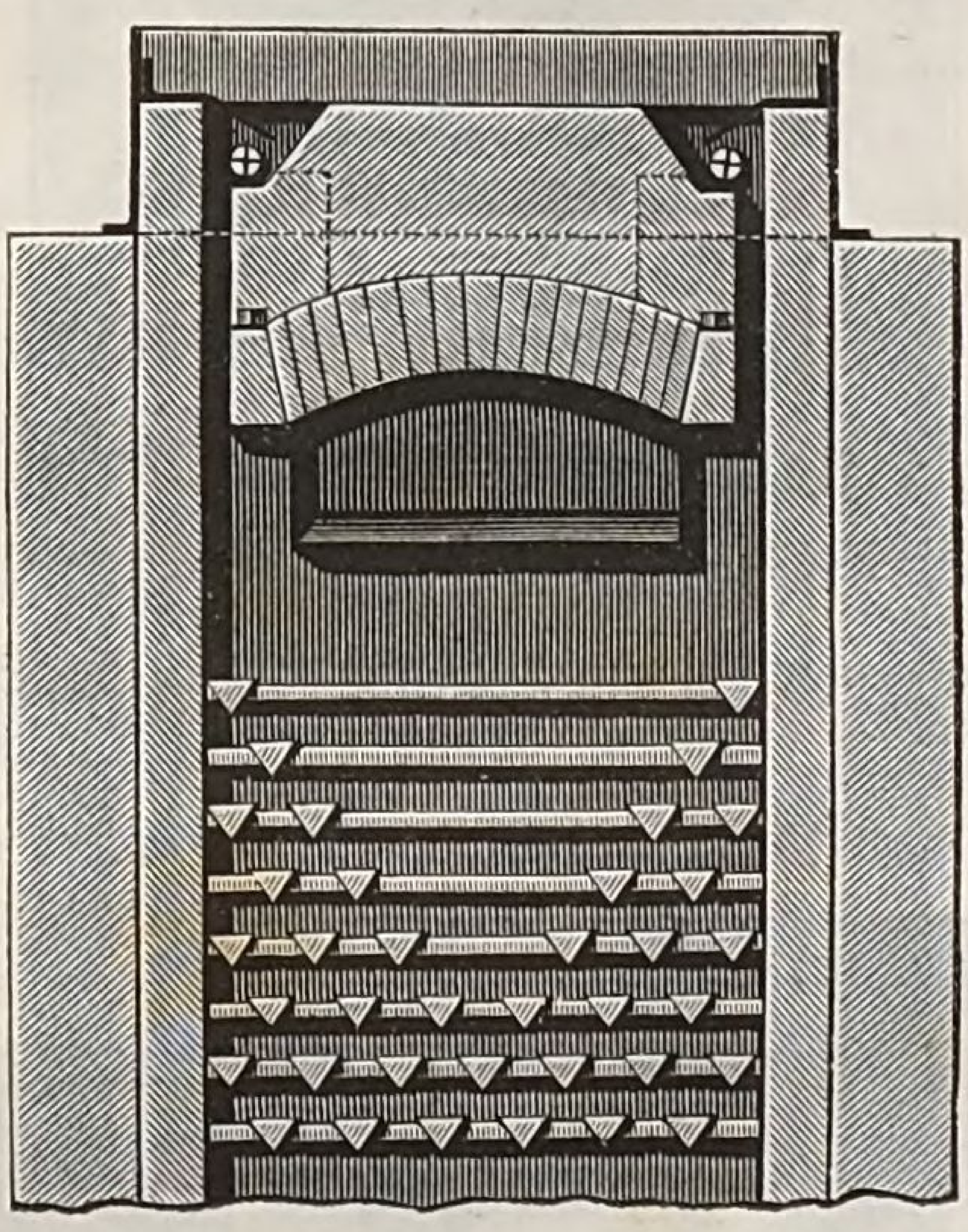


und für sich weniger Flugstaub erzeugt als bei der älteren Construction mit drei Erzstrahlen, wie sie übrigens in den Figuren 68 bis 71 auch nicht mehr enthalten ist, aber z. B. bei Knapp, Thl. I, 2, S. 313 noch erscheint. Eine andere Vor=

richtung zur Verminderung der Flugstaubmenge zeigt Fig. 75, aus der ersichtlich ist, daß die zu röstenden Massen in zwei Strahlen in den Ofen eintreten, aber nicht direct vor der Oeffnung der abziehenden Röstgase vorbeifallen (Bode, S. 105).

Weitere Verbesserungen werden von Bode für das Ziehen der Abbrände beschrieben (S. 97 bis 104), um die Lufteinströmung während dieser Operation auf ein Minimum zu beschränken, namentlich durch Einführung des Wagens für die Abbrände unter den Ofen selbst. Hasenclever hatte diese schon unabhängig davon in Stolberg eingeführt; auch hatte er eine feststehende Feuerung an den Ofen angebaut, welche bei regelmäßigem Gange mit Steinen zugesetzt, aber bei Wechsel von Erzen oder Störungen im Betrieb vorübergehend in Gebrauch genommen wird (Hasenclever in Hofmann's amtlichem Bericht, 1875, S. 160).

Fig. 75.



Bode weist auch (S. 48) den in Kerl-Stohmann's Chemie, 2. Aufl., 4. Bd., S. 1381 gemachten Vorwurf zurück, daß das Mauerwerk der Flugstaubkammern von den heißen schwefligsauren Dämpfen angegriffen werde. Der Verfasser kann Bode nur darin beistimmen, daß dieses ausschließlich an der Art der Mauerung liegt, und daß dichte mit heißem Theer getränkte und mit Theermörtel gemauerte Steine von den Röstgasen nicht angegriffen werden; Condensation von flüssiger Schwefelsäure kann dies freilich thun, kann aber bei trocknem Erz nicht gut eintreten. Namentlich wendet sich Bode in seiner Broschüre auch gegen die öfters gemachte Behauptung, daß man mit den Schüttöfen keine vollständige Abröstung erzielen könne; nach ihm ist zwar Bleiglanz für diese Oefen nicht tauglich, ebenso wenig wie für irgend welchen anderen Apparat zur Gewinnung der schwefligen Säure, aus früher erörterten Gründen. Dagegen soll man genügend fein zertheilte Zinkblende darin auf 5 bis 6 Proc. Schwefel abrösten können (S. 71), was freilich immer noch die Anwendung eines Flammofens zur vollständigeren

Abröstung der Abbrände nöthig macht, aber doch eine lohnende Betriebscalculation (S. 78 ff.) für die Darstellung von Schwefelsäure ergiebt. Mansfelder Rohsteine, d. i. isomorphe Mischungen von Halbschwefelkupfer und Einfachschwefeleisen, mit 25 bis 29 Proc. Schwefel, wovon etwa 12 bis 14 Proc. verflüchtigt werden sollen, eignen sich sehr gut für den Schüttofen und geben darin Gase von 5 bis 6 Volumprocent schwefliger Säure (S. 85 u. 86). Einfachschwefeleisen, welches als Rückstand von der Schwefelarsensublimation in den Freiberger Hütten fällt, kann im Schüttofen mit Vortheil nur in Mischung mit schwefelreicheren Schliechen verwendet werden. Schwefelkies giebt nach Bode reichere Röstgase und besser entschwefelte Abbrände als Staub im Schüttofen, als die Stücken desselben Kieses im gewöhnlichen Kiesofen. Die Beispiele, die er dafür anführt, ergeben allerdings nur $2^3/_4$ bis 5 Proc. Schwefel in den Abbränden, aber in diesem Punkte scheint denn doch die allgemeinere Praxis sich gegen den Schüttofen entschieden zu haben; wenigstens wird gewöhnlich gerade die schlechte Abröstung als Hauptgrund für das Eingehen mehrerer Schüttöfen an Orten, wo sie schon bestanden, angegeben. In den Muspratt'schen Fabriken in Widnes und Flint z. B. erzielte man bei einmaligem Durchgange durch den Ofen nur Abbrände mit 12 Proc. Schwefelgehalt. Es scheint in der That, als ob wenigstens außerhalb Deutschlands der Gerstenhöfer'sche Ofen nur für eigentlich metallurgische Processe gebraucht würde, aber nicht für solche, wobei die Erzeugung der schwefligen Säure die Hauptsache ist. Hasenclever (a. a. O., S. 160) resumirt den Stand der Sache folgendermaßen: Der Gerstenhöfer'sche Schüttofen gewährt den großen Vortheil, daß arme Erze ohne Brennmaterial geröstet werden können und dabei reiche für den Bleikammerproceß taugliche Gase von constanter Zusammensetzung resultiren. Kommt es hierbei auf vollständige Abröstung nicht an, so steht der Gerstenhöfer'sche Ofen unerreicht da. So hat man ihn z. B. in Freiberg nur zum Vorrösten von gemischten Erzen in Gebrauch. Zur Röstung von schwefelreichem Feinkies dagegen hat sich der Ofen keinen allgemeinen Eingang verschafft; er functionirt weder in Frankreich noch in England (außer in Swansea für Kupferstein) und wurde in Chauny, Widnes, Nienburg an der Weser und Stolberg wegen ungenügender Abröstung und zu großer Flugstaubbildung wieder außer Betrieb gesetzt.

Im Speciellen wird (nach Zeitschr. f. chem. Großgew. I, 69) Gerstenhöfer's Ofen da, wo man mit sinternden Erzen oder Hüttenproducten zu thun hat, wie z. B. in Freiberg, und wo daher auch behufs der späteren Concentration ein Gehalt des Röstproductes an Schwefel geradezu erforderlich ist, stets das Feld behaupten. Im Plattenofen würde Sinterung sehr unbequem werden; im Schüttofen kommt es gar nicht dazu (von anderer Seite hört man gerade darüber klagen). Dagegen wird der Vorwurf der übermäßigen Flugstaubbildung, befördert durch den freien Fall des Erzes, an demselben Orte (I, 76) aufrecht erhalten; der Flugstaub verunreinigt nicht nur die Kammersäure, sondern soll sich auch als äußerst schädlich bei der Concentration im Platinapparat beweisen, indem daselbst scharfkantige Krystalle von Ferrisulfat entstehen, welche durch ihre Reibung an den Kesselwänden dieselben frühzeitig abnutzen. Für die eigentliche Schwefelsäurefabrikation wird dieser Ofen daher anscheinend mehr und mehr verdrängt. Uebrigens ist eine nicht

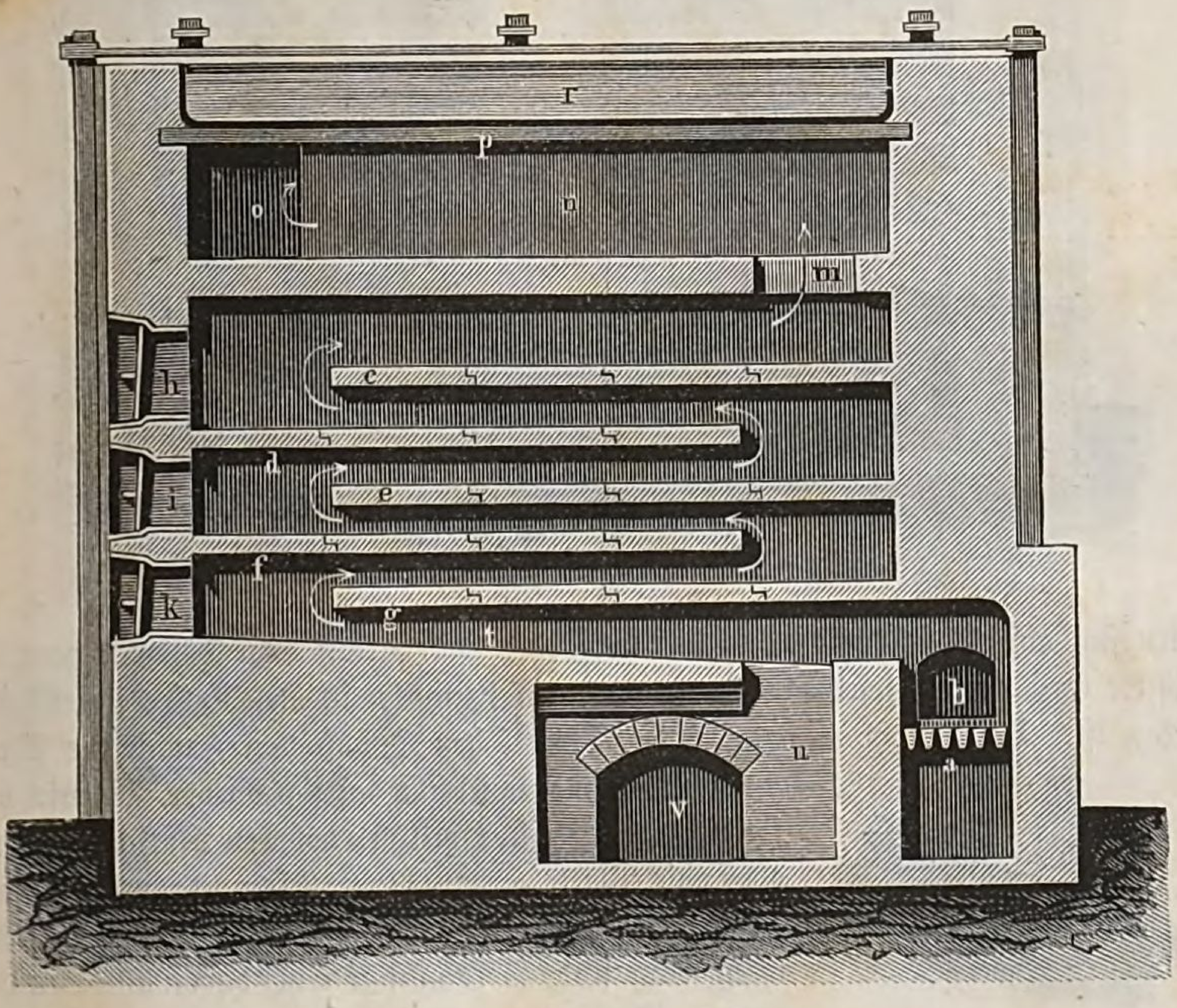
zu übersehende Schattenseite der Gerstenhöfer'schen Schüttöfen die, daß sie, wie schon von vornherein angegeben, nur mit Erzpulver von feinem gleichmäßigen Korn irgend gut zu betreiben sind. Die damit verknüpften Kosten und Unannehmlichkeiten haben in den englischen Fabriken ebenfalls zur Abschaffung der Schüttöfen mitgewirkt. Nach Bode selbst (Dingl. Journ. CCXII, S. 58) darf die Korngröße des darin zu röstenden Materials nicht wohl über ein Millimeter betragen, wenn man nicht empfindliche Verluste an rückständigem Schwefel in den Abbränden erleiden will. In dieser etwas schwer bei großem Betriebe zu erfüllenden Bedingung mag der Schlüssel zu den erwähnten schlechten Resultaten in England liegen. Man behauptete dort auch, zu viel Salpeter bei ihnen zu gebrauchen; ob das aber mehr als bei irgend welcher anderen Methode, Erzklein zu brennen, betragen hat, ist nicht ganz deutlich (vergl. Lunge, Dingl. Journ. CCXIV, 476; Wagner's Jahresber. f. 1875, S. 317).

Während die sinnreiche und originelle Erfindung von Gerstenhöfer die hohen Erwartungen, welche sie erregt hatte, wenigstens in Bezug auf Schwefelsäurefabrikation nicht befriedigt hat, ist eine äußerst einfache Erfindung in anderer Richtung von großem Erfolge begleitet gewesen. Juhel, der Director der Fabrik von Malétra in Rouen (anderweitig ist mir obiger Name als Jouelle angegeben worden), kam auf den Gedanken, den Olivier-Perret'schen Ofen, der unbequem zu bedienen ist und die gleiche Menge Stückkies erfordert, wie der abzuröstende Feinkies, geradezu in zwei Theile zu zerschneiden, d. h. den Stückkies für sich zu rösten und das Plattensystem für den Feinkies besonders aufzustellen. Er stützte sich also auch auf dasselbe Princip, welches Gerstenhöfer angewendet hat, und dessen mathematische Begründung von Bode in seinen „Beiträgen zur Theorie und Praxis" ausführlich gegeben worden ist, nämlich daß die Verbrennungshitze auch für den Feinkies vollständig hinreicht, um den Proceß einmal eingeleitet zu erhalten. Malétra's Ofen (wie er gewöhnlich genannt wird, obwohl Malétra selbst nicht sein Erfinder war) ist, so zu sagen, das Ei des Colombus; dieser Ofen, der einfachste und billigste unter allen Feinkiesöfen, ist zwar verhältnißmäßig langsam bekannt geworden, wohl gerade, weil er bei seiner Einfachheit nicht gut patentirt werden konnte, hat sich aber seit 1873, wo er durch die Wiener Ausstellung bekannter wurde, mit außerordentlicher Schnelligkeit auf dem Continente verbreitet, während man in England bis jetzt ihn noch wenig beachtet hat. Der erste Ofen außerhalb Frankreichs scheint in der Fabrik von Gebrüder Schnorf zu Uetikon am Züricher See 1870 gebaut worden zu sein; der erste in Deutschland in der Kunheim'schen Fabrik in Berlin. In anderer Gestalt sind übrigens die so einfachen Plattenöfen gewiß auch schon früher in Gebrauch gewesen; sicher ist aber, daß ihre erfolgreiche Anwendung für Pyritkleinröstung erst von Malétra's Fabrik durchgesetzt worden ist.

Fig. 76 giebt einen Längsdurchschnitt und Fig. 77 einen Querdurchschnitt, letzteren durch zwei benachbarte Oefen; gewöhnlich sind mehrere neben einander aufgestellt. Um ihn in Gang zu setzen, dient der Kohlenrost *a* mit Feuerthür *b*, die jedoch vermauert werden, sobald der Ofen Weißgluth angenommen hat. Während der Feuerung mit Kohlen bleibt die oberste Arbeitsthür offen. Man beschickt dann die fünf Platten *cdefg* mit Feinkies durch die Arbeitsthüren *hik*, worauf der Pyrit

sofort Feuer fängt. Die nöthige Luft wird durch den Canal *l* eingeführt und beliebig regulirt. Die Gase ziehen in der durch die Pfeile angedeuteten Schlangenlinie über alle Platten hin, entweichen durch den Fuchs *m* in die Flugstaubkammer *n* und gehen durch *o* nach der Bleikammer, eventuell nach einer anderen Flugstaubkammer. Die Kammer *n* ist mit einer Gußplatte *p* abgedeckt und auf dieser Decke stehen Bleipfannen *r r*, in denen sämmtliche Kammersäure von 52 bis 60° B. abgedampft werden kann. Die Säure der Pfannen communicirt wie gewöhnlich durch Heber, oder auch durch einfache Ueberläufe. Jede der 2,40 m langen und 1,50 m breiten Etagen besteht aus acht Platten, in zwei Reihen von je vier; die Platten ruhen seitlich in den Seitenmauern des Ofens, in der Mitte auf Leisten von feuerfestem Thon *s s*, deren Form durch Fig. 78 noch mehr anschaulich gemacht werden wird. Sie sind nicht in gleichen Abständen von einander, wie man

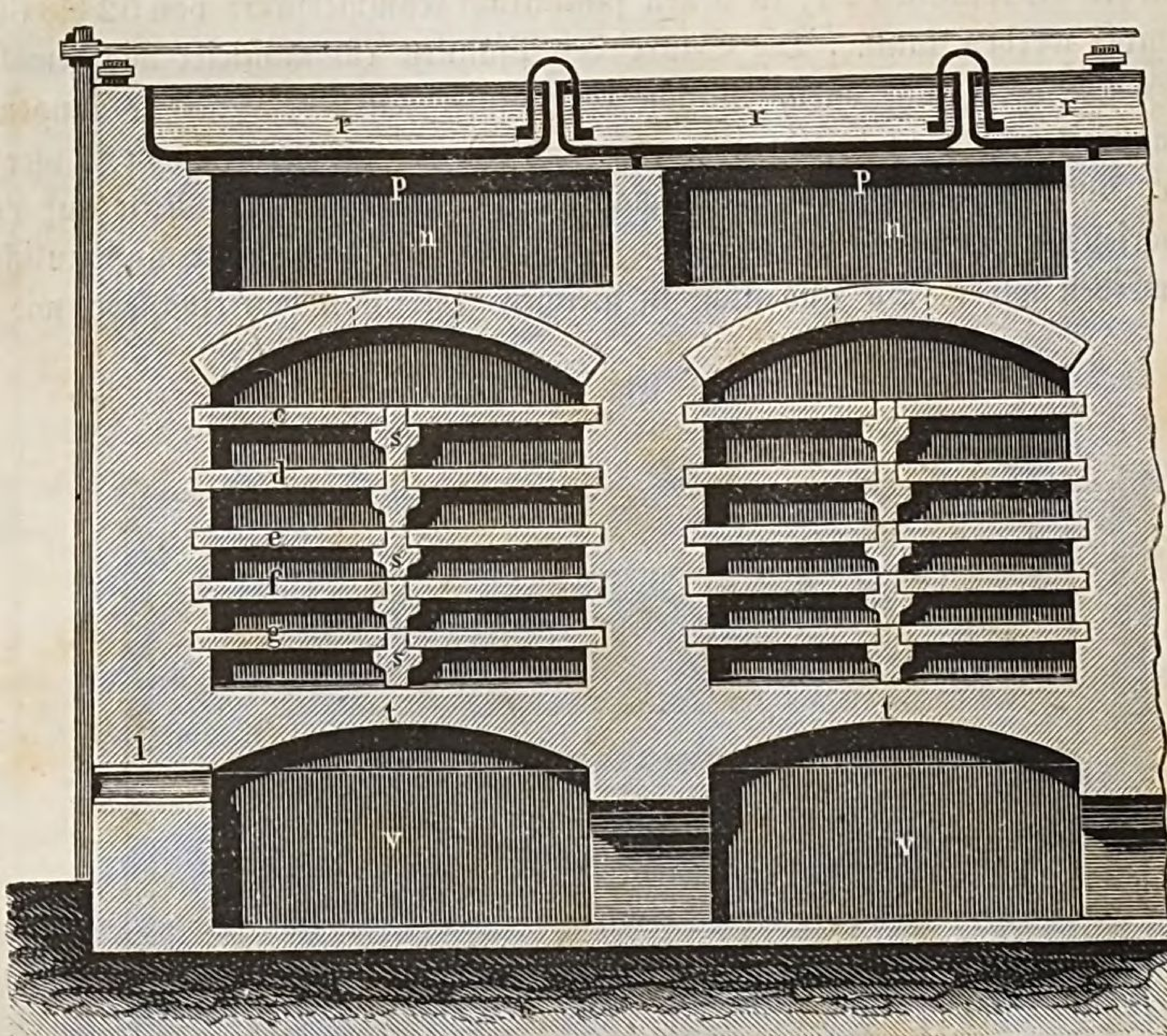
Fig. 76.



es auch auf der Zeichnung sieht; die oberen Etagen, auf denen sich mehr Gas entwickelt, sind etwas höher als die unteren, welche zugleich die strahlende Wärme der Thonplatten um so nöthiger haben. Am geeignetsten für die oberen Etagen ist ein lichter Abstand zwischen den Platten von 11 cm. Um eine größere Menge von Erz abrösten zu können, kann man sich nun freilich nicht damit begnügen, wie bei dem Olivier-Perret'schen Ofen, die Masse ruhig liegen zu lassen; da hier die äußere Erhitzung durch die Gase des Stückkiesofens fehlt, so würde die Verbren-

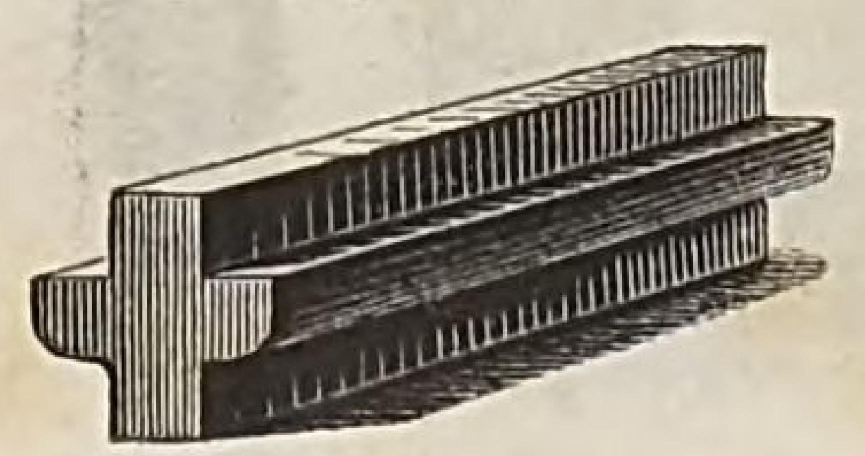
nung zu unvollständig sein und die Hitze bald so sehr sinken, daß die Verbrennung ganz aufhören würde. Man muß also die Masse in Bewegung setzen, was auf folgende Weise geschieht. Alle vier Stunden wird durch die Thür *k* der Inhalt der untersten Platte *g* auf das Gewölbe *t*, welches oben abgeebnet ist, aber nach

Fig. 77.



hinten sich absenkt, ausgezogen, nachdem vorher das darauf liegende, nun ganz abgeröstete Erz durch dieselbe Thür *k* und den Fuchs *u* in den Keller *v* geschoben worden ist. Dann stößt man durch die Thür *i* den Inhalt von *f* nach der Platte *g* hinunter und ebnet ihn daselbst wieder. Ebenso verfährt man successive mit den höheren Platten, bis man oben die Platte *c* ganz leer bekommt, die nun mit frischem Erz beschickt wird. Wenn vier Oefen zusammengebaut sind, so kommt je einer davon alle Stunden daran. Der Inhalt des Kellers *u* wird durch die Thür *v* alle Tage einmal ausgeräumt. Die Bewegung des Erzes beim jedesmaligen Befördern von einer Etage zur anderen bewirkt seine gründliche Verbrennung und befördert zugleich dadurch die Ofentemperatur. In vier Oefen obiger Dimensionen werden täglich 3000 kg Pyritklein abgeröstet; man rechnet 32 bis 35 kg Pyrit auf jeden Quadratmeter der Platten.

Fig. 78.



Die Abröstung in dem Malétra'schen Ofen ist ganz ausgezeichnet; man kommt in Uetikon mit 48 procentigem Lyoner Kies regelmäßig auf 1 Proc. bis höchstens $1^1/_2$ Proc. Schwefel, also ein besseres Resultat, als es irgend einer der

Fig. 79.

Ansicht.

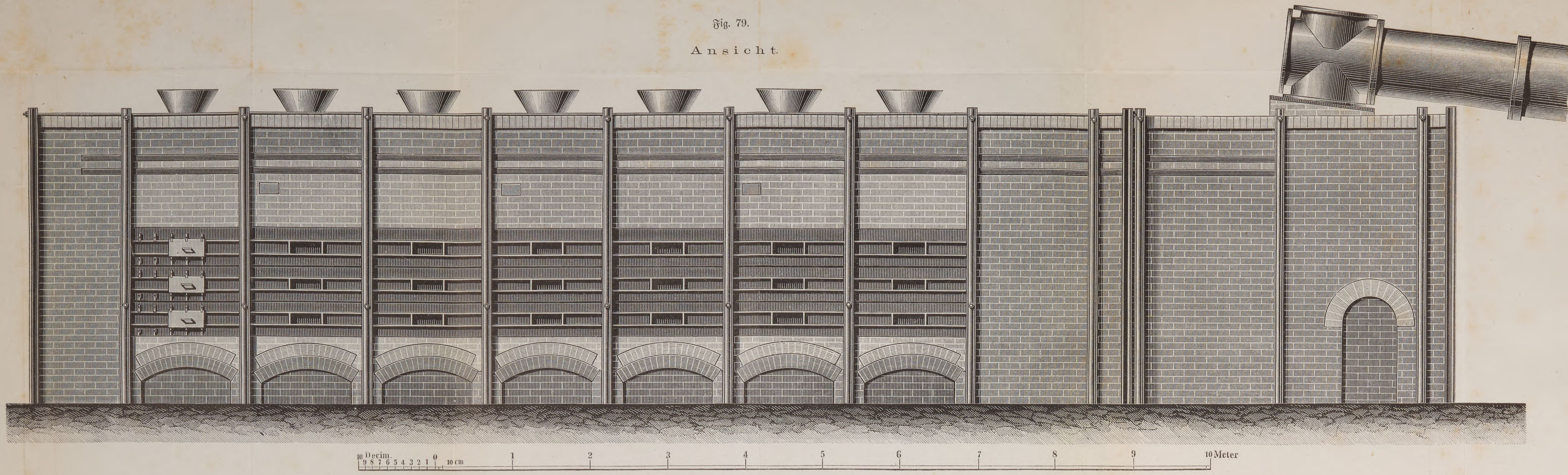


Fig. 80.

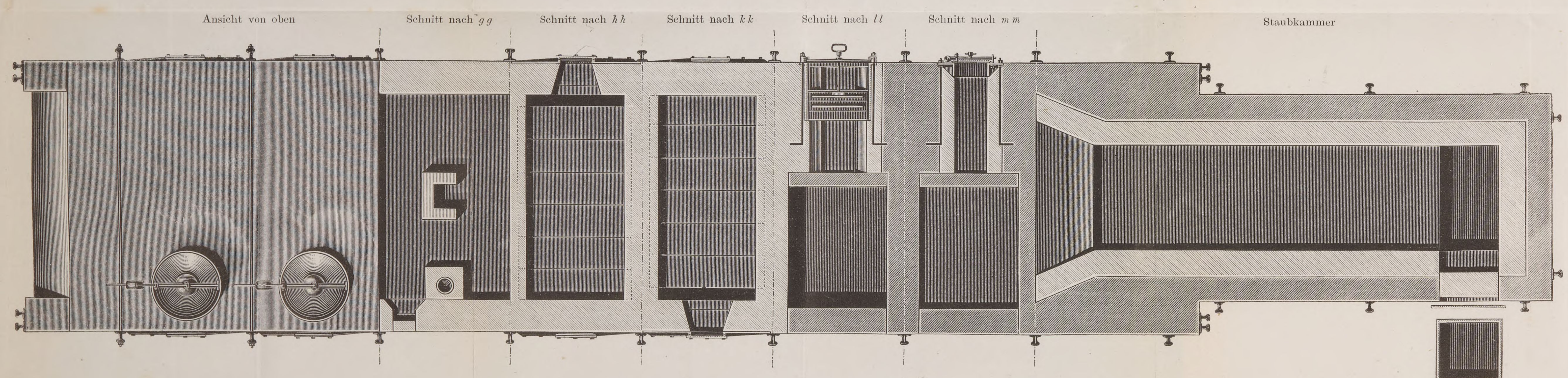


Fig. 81.

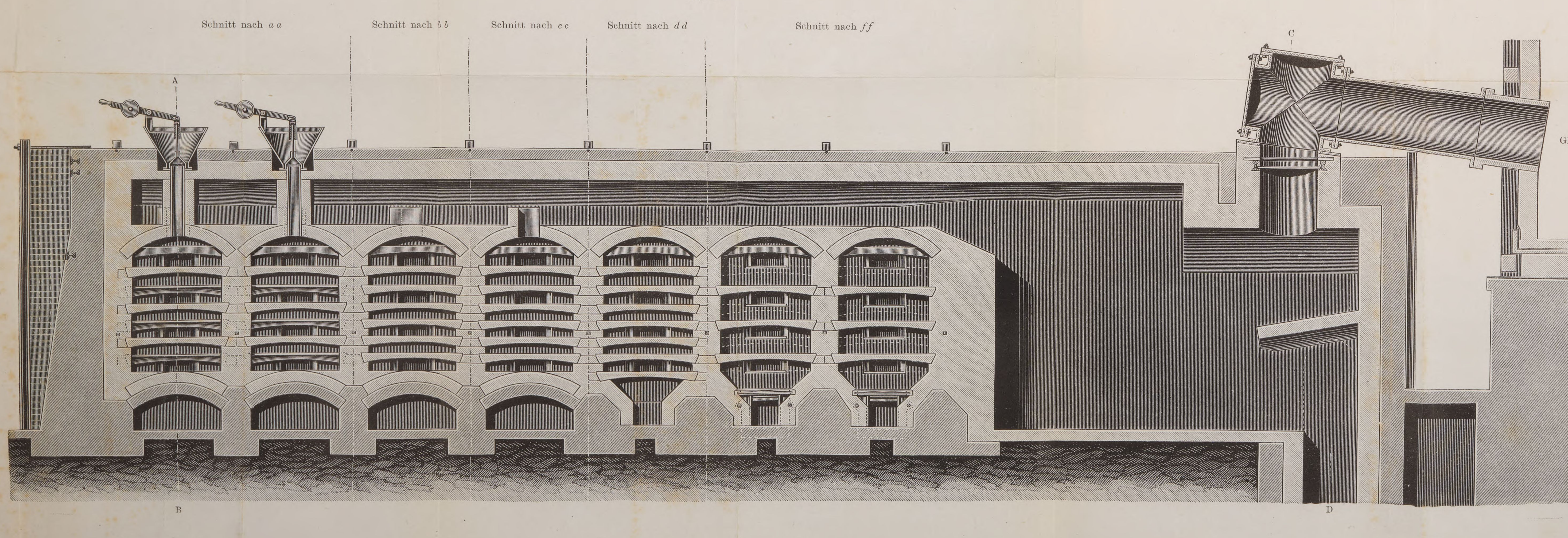


Fig. 82.

Schnitt nach AB

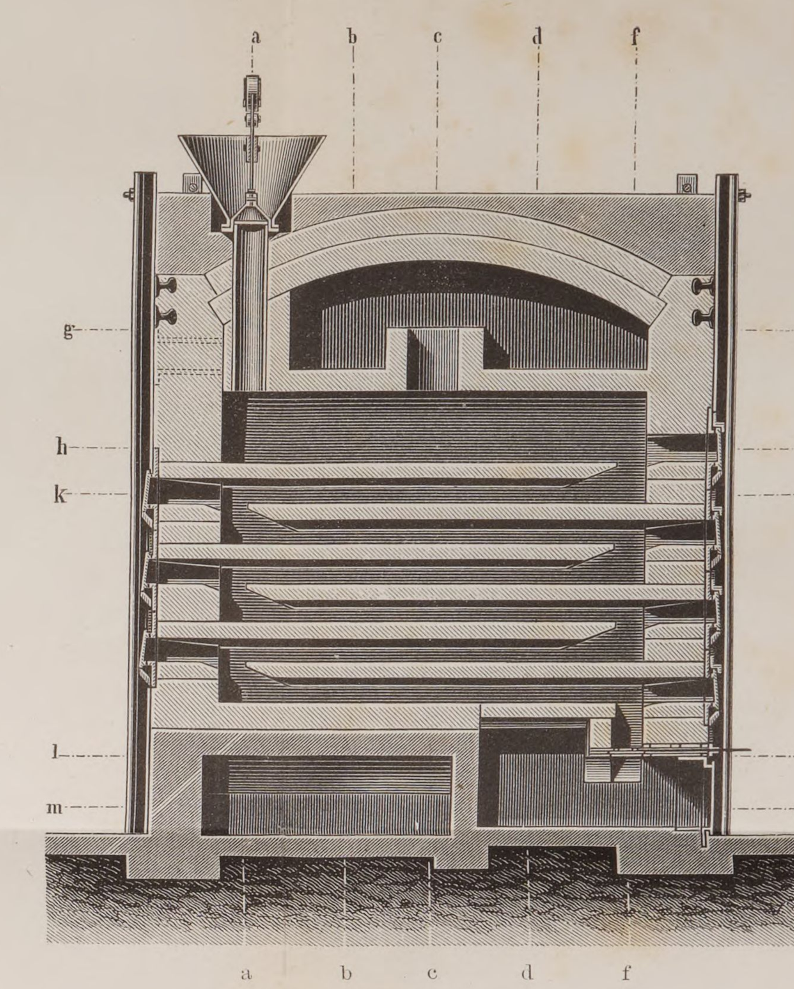
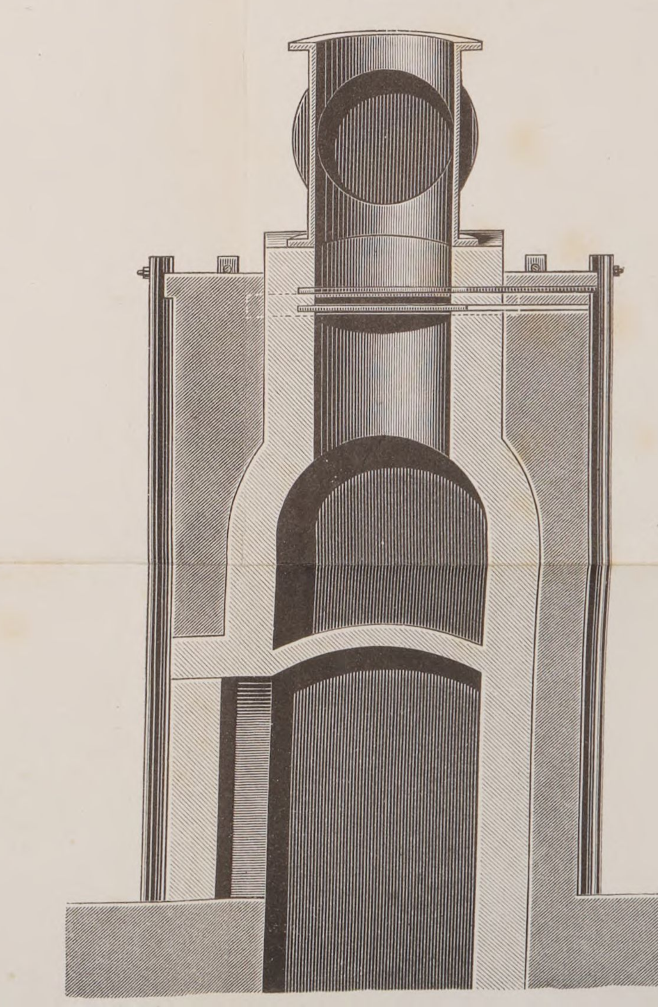


Fig. 83.

Schnitt nach CD



bisher erwähnten Oefen giebt; in der Kunheim'schen Fabrik auf 1,45 bis 1,9 Proc. Schwefel. Man bezweifelt freilich, ob der Ofen sich auch für arme Erze so gut eigne, wie für reiche; vermuthlich wird ihm der Gerstenhöfer'sche für solche überlegen bleiben. Aber ein Uebelstand ist denn doch von den Oefen unzertrennlich: das oftmalige Oeffnen der Thüren und Weiterschaffen des Erzes verursacht ziemlich viel Arbeit, und es bringt sehr viel falsche Luft in die Kammern; dies muß seine Wirkung auf Kammerraum, Ausbringen und Salpetersäure äußern. Möglich daher, daß die noch zu beschreibenden Oefen, bei denen das Fortschaffen der Masse automatisch geschieht, dem eben erwähnten Uebelstande abhelfen werden; dagegen werden sie einen anderen, dem Malétra'schen Ofen vorgeworfenen Uebelstand, die große Menge des Flugstaubes sicher noch vergrößern, und hat dies ja bei dem Mac Dougall'schen Ofen sogar in einem Falle zu seiner Wiederabschaffung geführt.

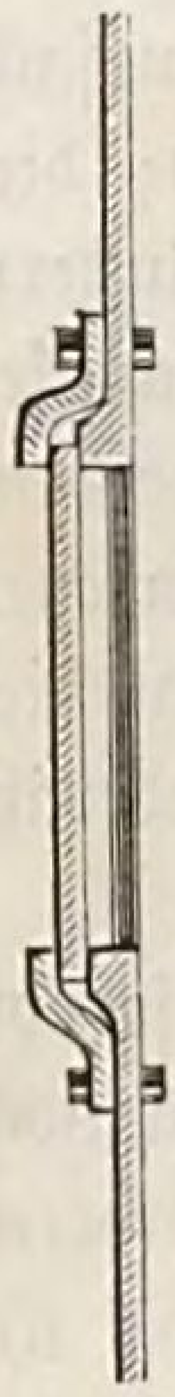
Nach Bode (Dingl. Journ. CCXXV, 279) sollen jedoch die Röstgase von Etagenöfen recht gut sein; er fand bei einem eben in Gang gesetzten, mit noch nicht ganz eingeübten Arbeitern betriebenen Ofen 6,10 bis 8,20 Volumprocent an SO_2, was mit Stückkiesöfen übereinkommt. Sinterungen hat Bode nie beobachtet, und hat auch festgestellt, daß man durch Controle der Lufteinfuhr beliebige Mengen von Schwefel in den Rückständen lassen kann, wo dies für die spätere metallurgische Verwendung erwünscht sein sollte.

Uebrigens ist der Malétra'sche Etagenofen, der seit einigen Jahren in Deutschland ganz gewöhnlich geworden ist, daselbst von Schaffner, Bode und P. W. Hofmann in verschiedenen Details verbessert worden; bis jetzt sind solche aber noch nicht zur Publikation gekommen. Bei Kunheim's Einrichtung wird beim Chargiren auf beiden Seiten gleichzeitig gearbeitet, und dadurch die Zeit sehr verkürzt, während welcher die Thüren geöffnet sein müssen. Man kann in dem Ofen noch Stücke bis 17 mm Durchmesser befriedigend abrösten. Zum Betriebe eines bis vier Oefen sind je zwei Arbeiter per Schicht erforderlich. Bei Bode's Oefen bedient ein Mann vier Oefen zu 3000 k Kies in 24 Stunden und schafft zugleich den Abbrand heraus; zum Auskarren des Abbrandes ist ein zweiter Mann jede zweite Schicht 3 Stunden lang beschäftigt. Namentlich rationell construirt scheinen die von Bode patentirten Ringöfen zu sein.

Die von Schaffner zu Außig construirten Plattenöfen, von welchen ich durch die Güte des Erbauers in den Figuren 79 bis 83 vollständige Constructionszeichnungen zu geben im Stande bin, sind in einigen Einzelnheiten von den ursprünglichen Malétra'schen verschieden, und gehören jedenfalls zu den besten, welche existiren. Es sind bei diesen sieben Platten vorhanden, von denen jede durch eine eigene Thür bedient wird, und zwar drei von der einen und vier von der anderen Seite. An der ersten Seite befindet sich auch die Aschenfallthür von etwa $^1/_2$ m im Quadrat zum Ausziehen der Abbrände, welches demnach in gewöhnlicher Weise, nicht durch den einigermaßen beschwerlich zugänglichen „Keller" von Malétra geschieht. Die Thüren gleiten sämmtlich mit ihren abgehobelten Rändern auf gleichfalls abgehobelten an die Frontplatten angegossenen Leisten; eine weitere Dichtung oder Verschmierung ist durchaus nicht nöthig. An die Frontplatten ist eine Anzahl von eisernen Kniestücken angebolzt, welche zwischen ihrem ge-

kröpften Theile und den abgehobelten Leisten hinreichenden Raum frei lassen, daß die Thüren darin hin- und hergleiten können, und es sind so viel dieser Theile vorhanden, daß die Thüren immer von je dreien derselben gehalten sind (Fig. 84).

Fig. 84.



Diese Art Arbeit ist augenscheinlich viel billiger, als wenn alles in einem Stücke gegossen wäre, weil das Hobeln dabei sehr einfach ist, und auch viel billiger, als die oben S. 151 abgebildete in England gebräuchliche Einrichtung, ohne darum weniger zweckentsprechend und solid als die letztere zu sein. Besondere Luftöffnungen sind nicht vorhanden, da trotz der abgehobelten Dichtungsflächen Luft genug zum Betriebe des Ofens eindringt; die Regulirung muß eben hier ganz durch den Schornsteinschieber geschehen.

Die einzelnen Etagen werden durch (dort selbst angefertigte) Platten aus bester Chamottemasse gebildet, welche ohne Mittelstützen quer über die ganze Breite des Ofens hinlaufen; sie sind 1,5 m lang (= der Breite des Ofens zuzüglich der Auflage an beiden Enden) und je 0,5 m breit; ihre untere Seite ist gewölbeartig gestaltet, in der Mitte sind sie etwa 90 mm, an den Enden etwa 130 mm stark.

Die Decke der ganzen Ofenreihe wird durch einen Flugstaubkanal gebildet, welcher sich hinter den Oefen noch in eine größere Kammer fortsetzt, aus welcher das Gas während des Anheizens durch einen unterirdischen Kanal zum Schornstein, während der Arbeit selbst aber durch ein eisernes Rohr zum Glover-Thurm geleitet wird. Durch den Flugstaubkanal hindurch geht für jeden Ofen ein Fülltrichter für den Pyritstaub; das Trichterrohr ist durch einen kleinen gußeisernen Conus (mit der Basis nach unten) verschlossen, welcher sich oben in eine aus dem Trichter herausragende Stange fortsetzt; diese ist fest mit einem wagerechten zweiarmigen Hebel verbunden, dessen Drehpunkt außerhalb des Rumpfes liegt, und dessen äußerer Arm mit einem Gegengewichte versehen ist. Dies gestattet den mit Erzklein gefüllten Trichter leicht und augenblicklich durch Niederdrücken des äußeren Hebelarmes zu entleeren; die neu aufgeschüttete Charge bewirkt nach dem Niedergehen des Ventilconus wieder einen gasdichten Verschluß. Am Ende des ganzen Systemes befindet sich die oben erwähnte Staubkammer, an welche sich der Glover-Thurm unmittelbar anschließt. In diesem Ofen werden Staub und Graupen zugleich gebrannt, und bis auf 1 Proc. Schwefel abgeröstet; man erspart es sich also hier das Erzklein fein zu mahlen, was in manchen anderen Fabriken noch geschieht.

Analog dem Malétra'schen Ofen, welcher das Olivier-Perret'sche Platten-Princip, auf selbständige Verbrennung von Erzstaub anwendet, ist der neue Ofen von Hasenclever und Helbig, welcher eine wesentliche Modification des von ihnen früher erfundenen ist und es gestatten sollte, Erzklein ohne Zuhülfenahme von Stückkies zu verbrennen. Der Ofen ist beschrieben in der Zeitschr. d. Ver. deutscher Ingenieure 1876, S. 407 u. in Dingler's Journal CCXXII, S. 250 (letzteres von Bode).

Die Fig. 85 bis 89 geben verschiedene Schnitte des Ofens. Das Erz wird in die Trichter a_1 bis a_5 aufgegeben und deckt die sämmtlichen Platten in

Fig. 85.

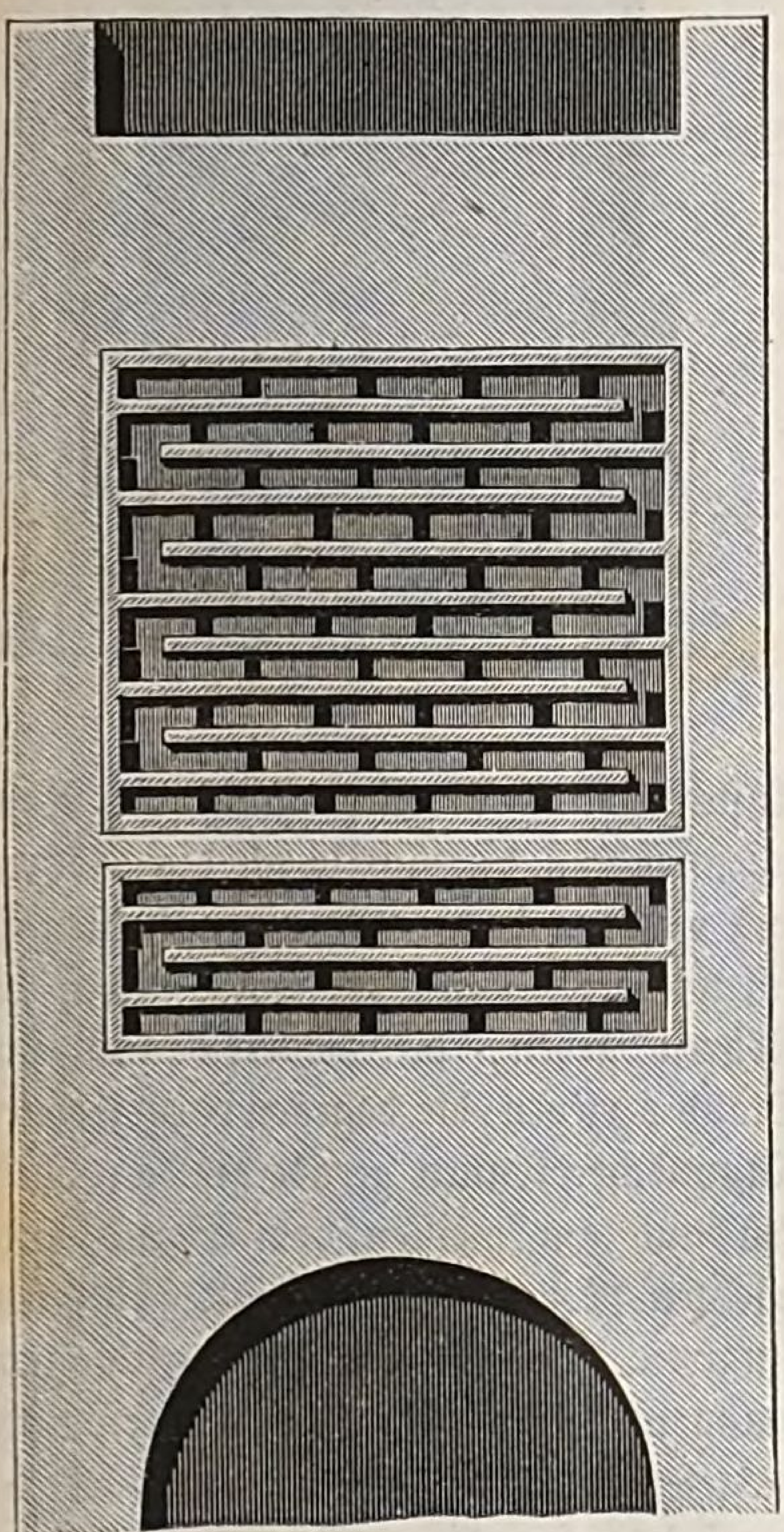
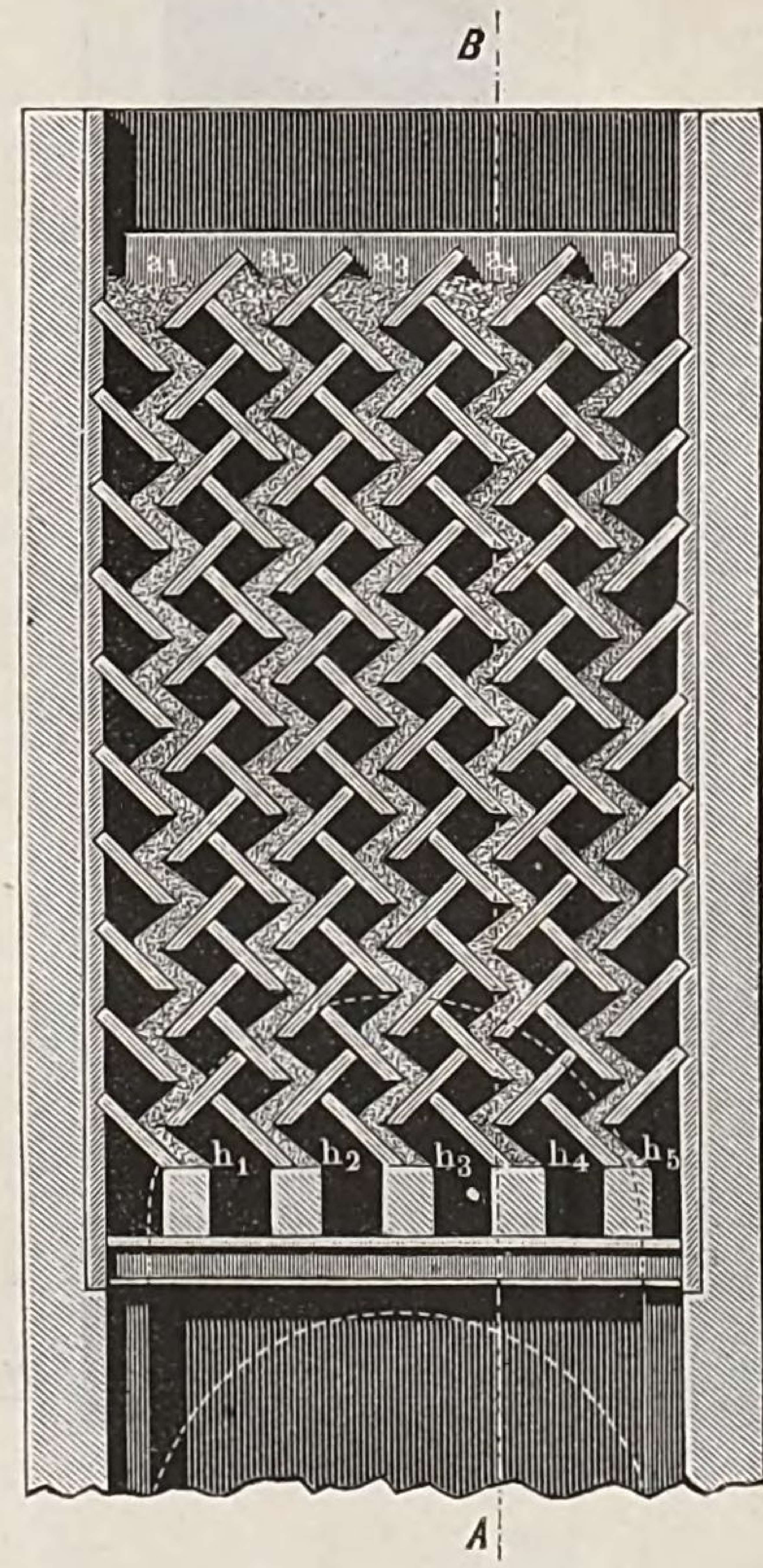


Fig. 86.



dem schachtförmigem Raum bis zu h_1 bis h_5. In dem Maße, wie bei h_1 bis h_5 abgeröstetes Erz fortgenommen wird, rutscht aus den Trichtern *a* frischer Feinkies in den Ofen nach, genau wie bei der früheren Construction derselben Erfinder. Man wird freilich dabei sich daran erinnern müssen, daß dieses Nachrutschen wenigstens bei mehligen Erzen nicht ohne Nachhülfe von statten gehen wollte, und man zu intermittirendem Betriebe greifen mußte. Die Luft tritt bei *b* in den Ofen und streicht in der durch Pfeile angedeuteten Richtung über die Erzschichten auf den unteren 4 bis 5 Platten aufwärts, kühlt das Erz ab und wird dort vorgewärmt. Bei *c* verläßt die mit etwas schwefliger Säure gemengte Luft den Ofen und tritt höher erhitzt bei *d* wieder ein, streicht abwärts über die Erzschichten und kommt mit der höchsten Temperatur in Berührung mit den fast abgerösteten Kiesen, so daß eine vollkommene Entschwefelung erzielt werden kann. Die heißen Erzgase verlassen den Ofen bei *e* und gelangen durch zwei schachtförmige, mit Röhren verbundene Kanäle nach *f* zur Bleikammer,

während sich die zur Röstung dienende Luft an dem durch die heißen Röstgase erhitzten Mauerwerk auf dem Wege von *c* nach *d* erwärmt. Nach Bode's

Fig. 87.

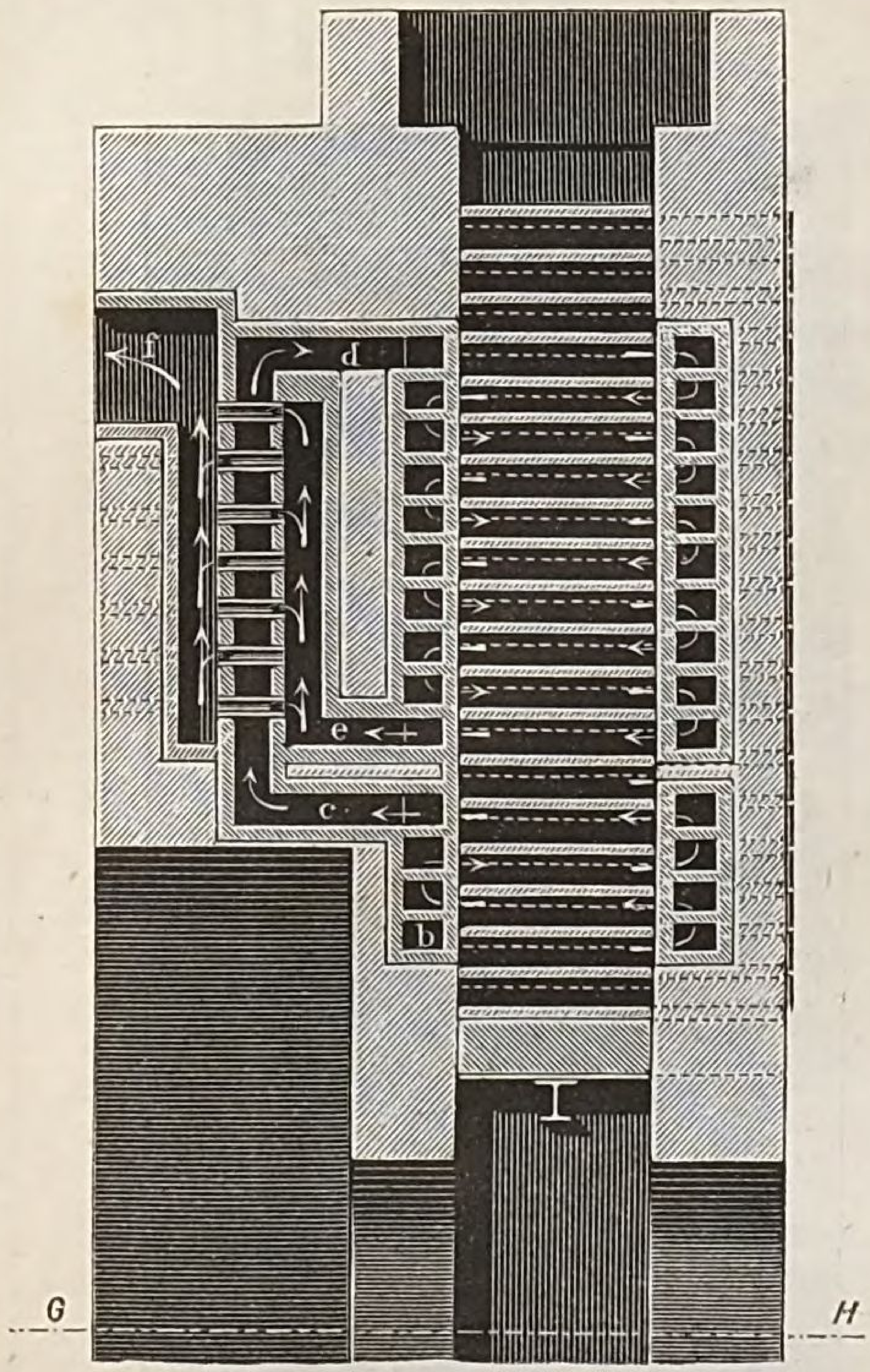
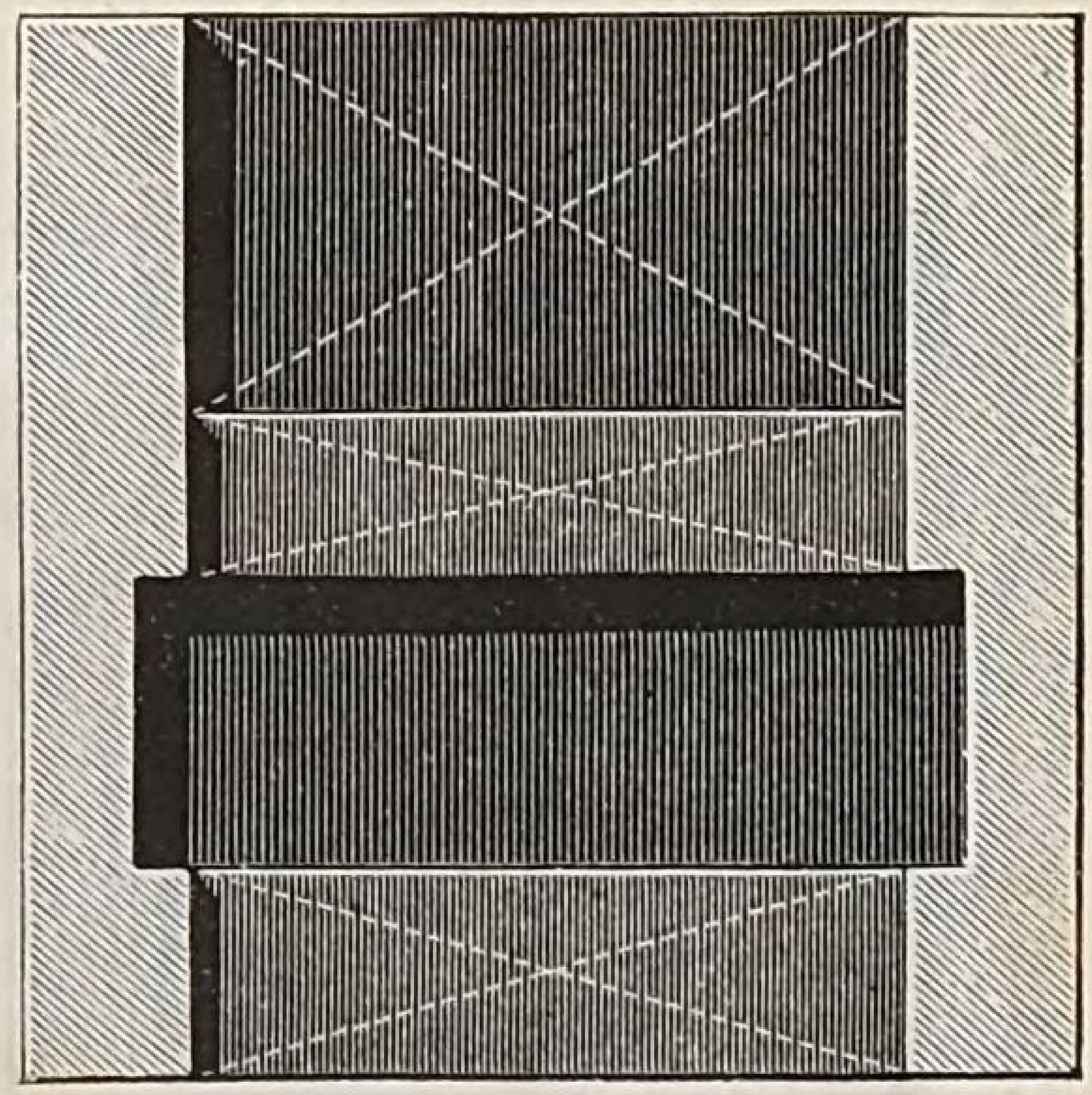


Fig. 88.



Ansicht wäre es besser, nicht die Röstgase, sondern die Luft durch die Röhren und von den heißen Gasen umspülen zu lassen, weil, wenn die Gase durch die Röhren gehen, die letzteren sich mit Staub verlegen; die dagegen vorgesehenen Raumlöcher können gerade bei den obersten und am meisten dem Staub ausgesetzten Röhren am wenigsten bequem fungiren. Der von Bode vorgeschlagene Gang ist diesen Unbequemlichkeiten nicht ausgesetzt. Uebrigens erinnert Bode daran, daß bei dem Gerstenhöfer'schen Schüttofen die anfänglich betriebene Vorwärmung der Luft als sehr lästig erfunden wurde; bekanntlich ist sie schon längst aufgegeben worden. Hasenclever und Helbig sind vielleicht auf die Vorwärmung durch eine Notiz in E. Kopp's Wiener Ausstellungs-Bericht gekommen, wonach in der Fabrik von Schnorf in Uetikon am Zürichsee die heißen Röstgase noch einmal abwärts über die fast abgerösteten Kiese geführt würden; jene Notiz beruhte aber auf einem Irrthume, und war die erwähnte Einrichtung dort nie vorhanden; sie ist zwar in Rouen bei den ersten Versuchen Malétra's angebracht, aber sofort wieder verlassen worden.

Ich möchte überhaupt besorgen, daß irgend welche Complicirtheit in der Art und Weise, wie das Gas in den Röstöfen geleitet wird, jedenfalls zu sehr großen Schwierigkeiten in Betreff des Zuges führen wird; daß sich also, wenn man das Gas wieder nach unten leiten will, sehr häufig ein Ausblasen desselben und ungenügende Hitze und Abröstung einstellen wird. Die Ableitung des Gases sollte stets in möglichst einfacher Weise geschehen, so zwar, daß es stets einen auf-

(Zu Seite 199.)

Fig. 90.

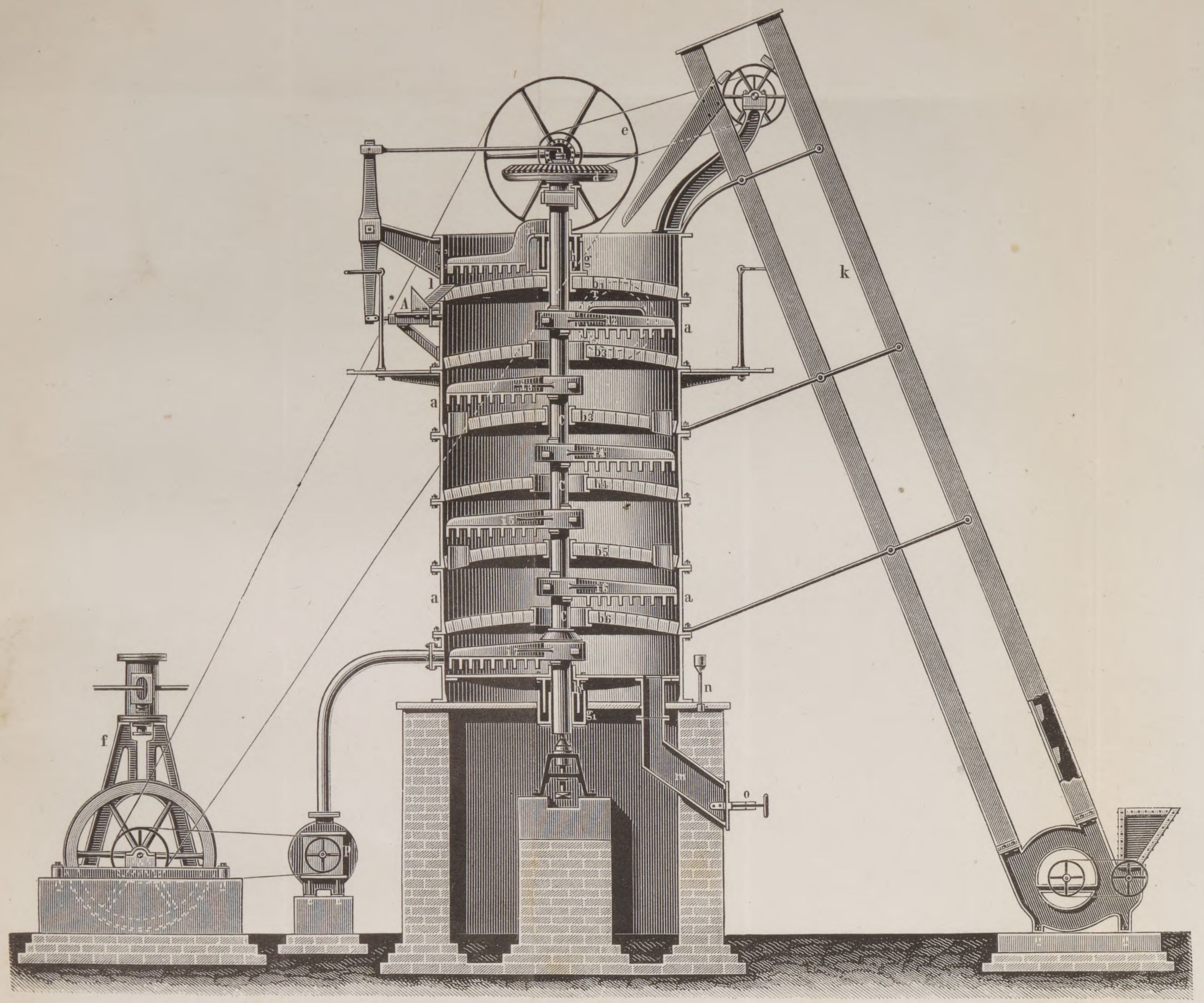


Fig. 91.

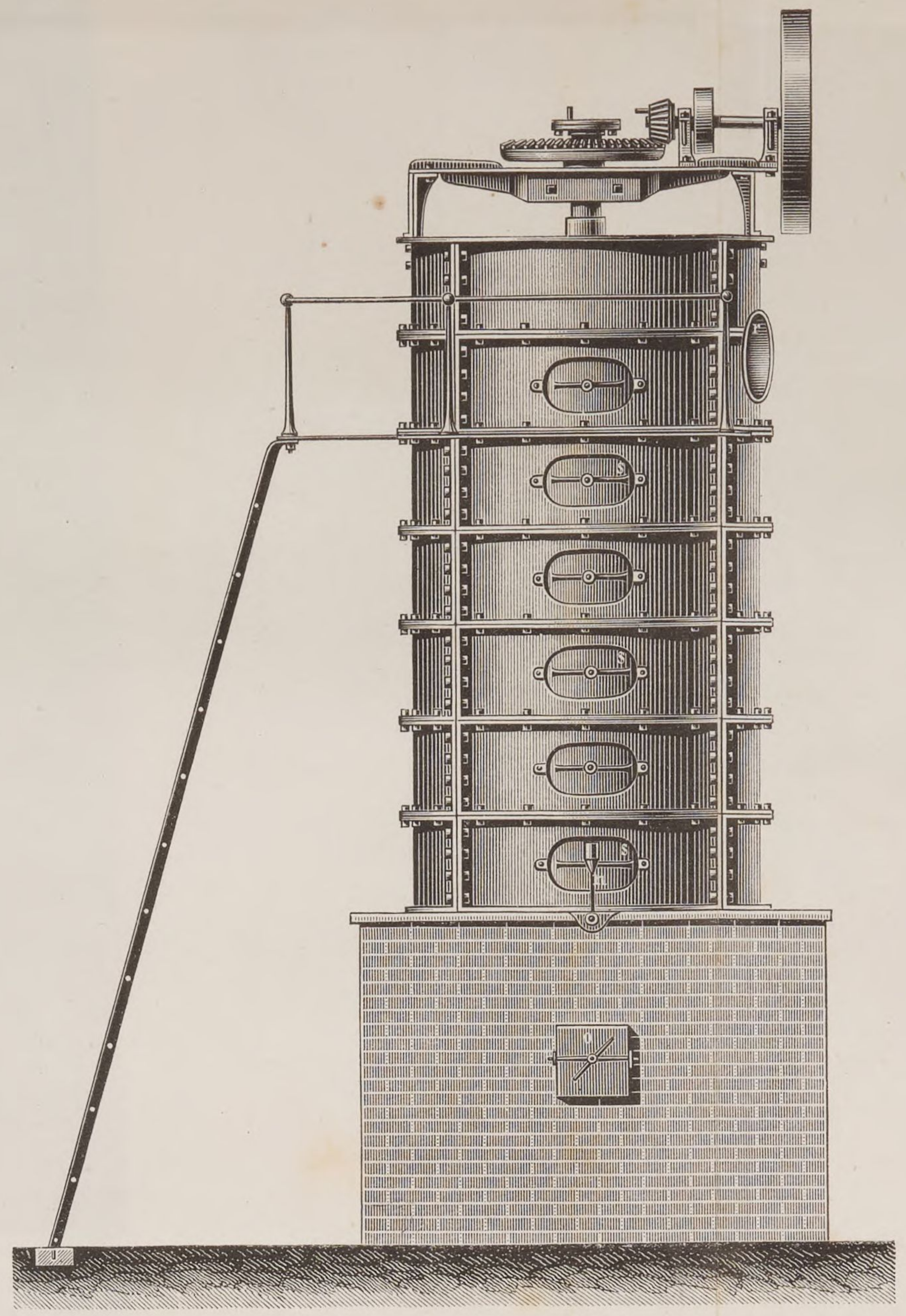
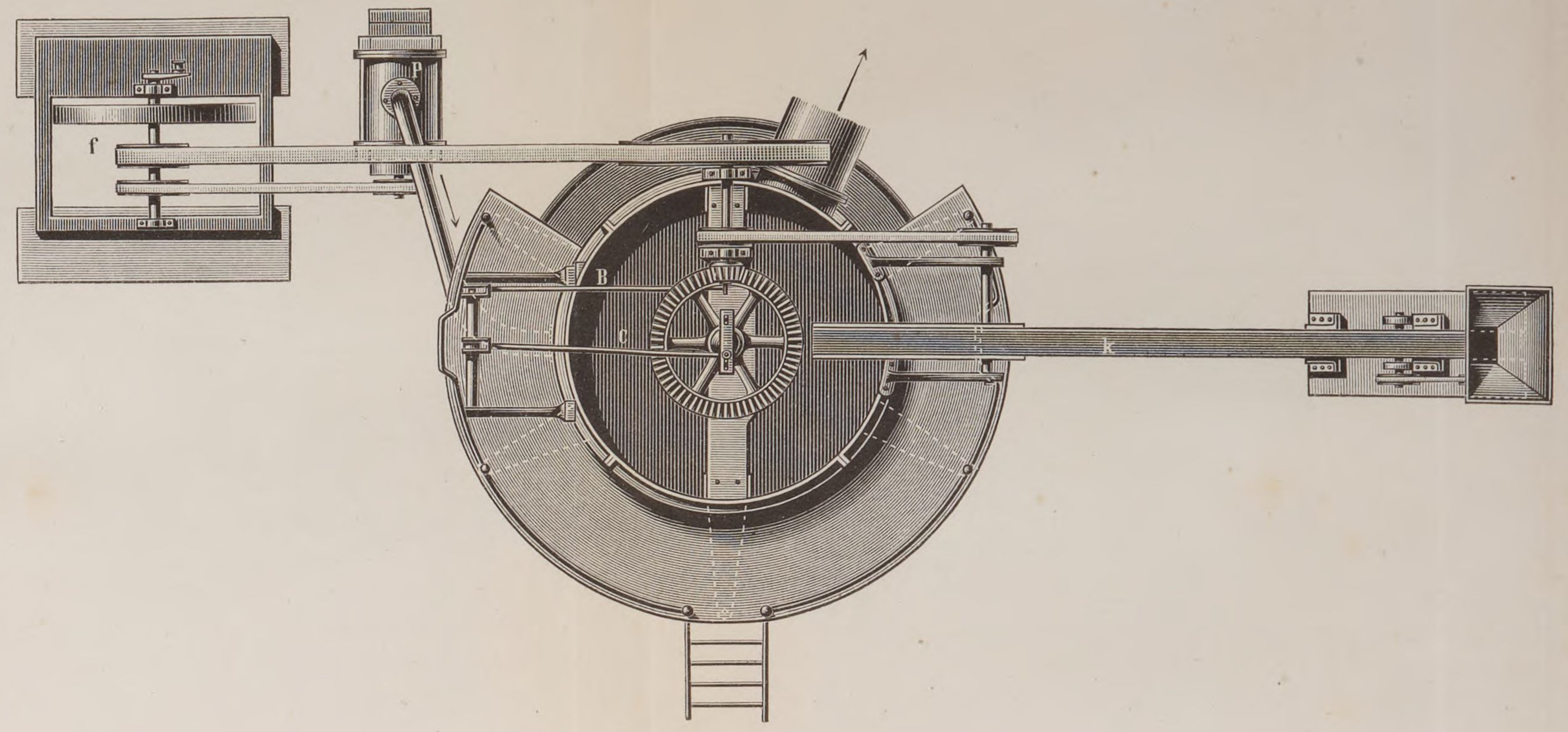
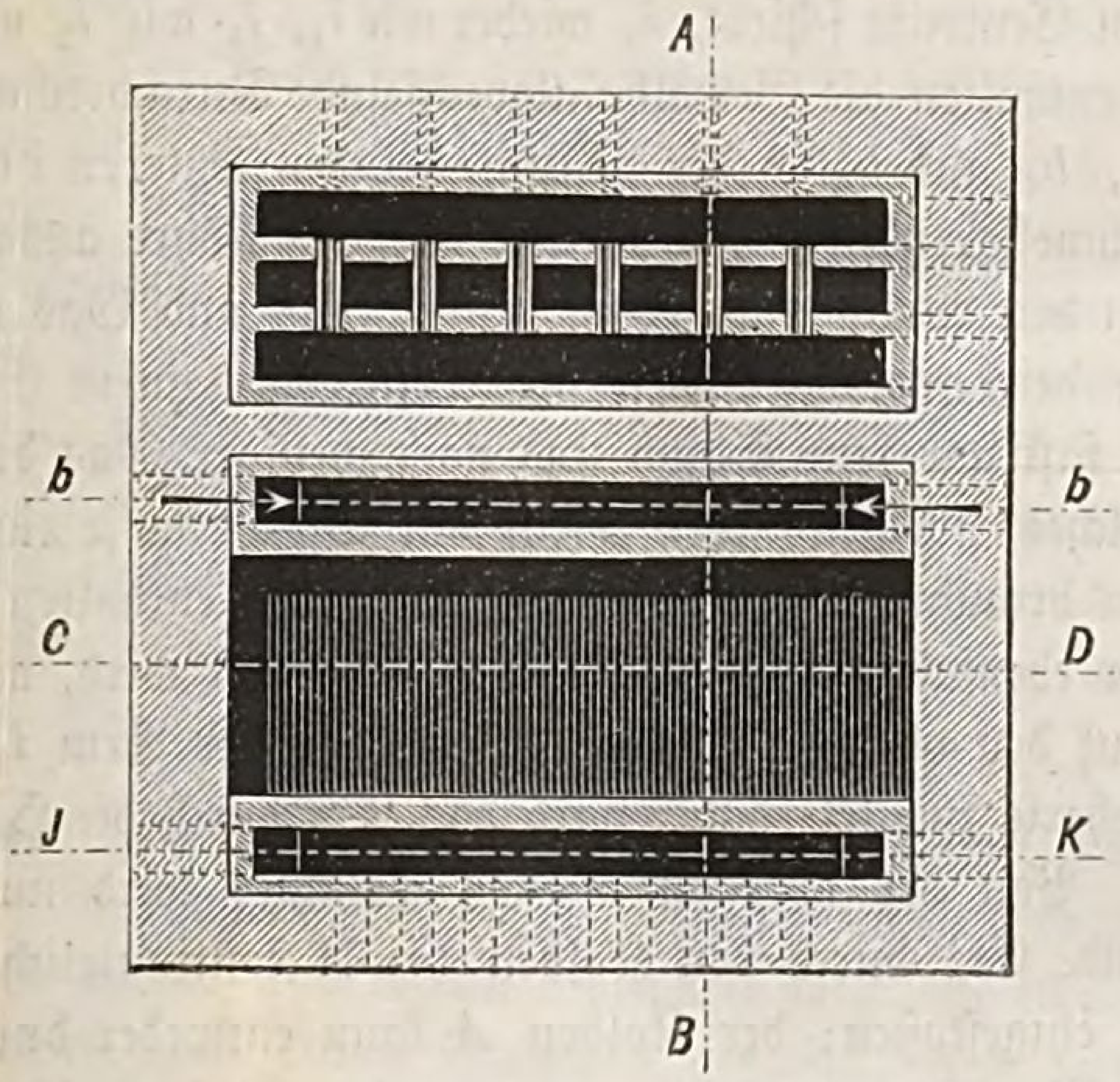


Fig. 92.



steigenden Weg macht. Selbst wenn dieser Vorwurf gegen den neuen Hasenclever-Helbig'schen Ofen entfernt würde, so bliebe noch die Besorgniß, daß

Fig. 89.



die Zwischenräume zwischen den einzelnen geneigten Platten, welche nur schwer zugänglich sind, sich leicht versetzen und verschlacken werden. Es ist eben nicht recht einzusehen, was für ein Vortheil gegenüber dem so einfachen Etagenofen gewonnen wird, es sei denn die automatische Fortbewegung des Erzkleins, deren glattes Eintreten ohne nachhelfende Handarbeit doch ziemlich problematisch scheint. Es ist denn auch von den Erfindern selbst die praktische Einführung des Ofens nicht versucht worden. (Dingl. Journ. CCXXVII, 71).

Theoretisch vielleicht der vollkommenste aller Pyritstaub-Oefen ist derjenige von Gebrüder Mac Dougall, welcher in Dingl. Journ. CCXIV, S. 475 (auch in Wagner's Jahresber. f. 1876, S. 315) schon von mir beschrieben worden ist, und von welchem hier nun genaue Zeichnungen in Fig. 90 bis 92 gegeben werden. Der Ofen besteht aus einem gußeisernen Cylinder, 1,85 m im Durchmesser und 3,50 m hoch, aus sieben einzelnen Ringen $a\,a$ zusammengeschraubt und mit Boden versehen, aber oben offen. Die einzelnen Ringe sind so gegossen, daß ihr unterer innerer Rand als Widerlager für flache Gewölbe b_1 bis b_6 dienen kann, welche den Innenraum des Cylinders in sieben vertical übereinanderliegende Kammern theilen, deren oberste oben offen ist. Die Gewölbe, sowie auch der gußeiserne Boden des Cylinders sind sämmtlich in der Mitte durchbrochen und gestatten den Durchgang einer stehenden gußeisernen Welle c, 0,15 m dick, welche durch das Stirnrad d, die mit Trieb versehene Riemscheibe e, und die als Motor dienende Dampfmaschine f in Umdrehung versetzt wird. An der Welle sind oben und unten die Doppelbecher g und g_1 angebracht, in welche die am obersten Gewölbe und am Cylinderboden befestigten Ringe h und h_1 eingreifen; die letzteren sind fest, während die Becher $g\,g_1$ sich mit der Welle drehen, und ein Flüssigkeitsverschluß (Wasser dürfte dabei zu schnell verdampfen) macht die Ein- und Austrittsstelle der Welle

somit leicht gasdicht. Man bemerkt ferner die an der Welle fest angebrachten, mit abwärts gestellten Zähnen versehenen gußeisernen Arme i_1, i_2 2c. bis i_7. Die Zähne derselben sind jedoch abwechselnd in umgekehrter Richtung gestellt, so daß der Arm i_1 den Erzstaub vom Centrum nach der Peripherie, i_2 denselben von der Peripherie nach dem Centrum schiebt, i_3 wieder wie i_1, i_4 wie i_2 und so fort, wirkt. Dem entsprechend enthalten die Gewölbe abwechselnde Durchbrechungen, b_1, b_3 und b_5 am Rande, b_2, b_4 und b_6 in der Mitte; bei den letzteren ist aber eine große, 0,372 m im Durchmesser haltende, mit einer eisernen Röhre ausgefütterte Centralöffnung, welche um den Wellbaum herum dem Staub und Gas freien Spielraum giebt, während in den anderen Böden die Welle von einem Eisenrohre so dicht umgeben ist, daß fast gar kein Staub und noch weniger Gas durchpassiren kann. Das Erzklein (welches übrigens nur durch ein Sieb von je einer Oeffnung auf 25 mm zu passiren braucht, also Stücke von Nußgröße enthalten darf) wird durch den Elevator *k*, der ebenfalls von der Maschine *f* bedient wird, nach oben gehoben, und entleert sich auf den obersten Boden b_1, wo ihn der Arm i_1 umherführt und allmälig der Peripherie zuleitet; dabei wird das Erz durch die Hitze der Gase vollständig getrocknet. Von der obersten offenen Kammer wird nun das am Rande bei *l* herunterfallende Erz durch den Kolben bei *A* continuirlich in die erste geschlossene Kammer eingestoßen; der Kolben *A* kann entweder durch die Stange *B* oder *C* in reciproke Bewegung versetzt werden, und man kann ihn beliebig schneller oder langsamer gehen lassen, wodurch die Speisung mit Erz vollkommen genau regulirt werden kann. Der Arm i_2 schafft nun das Erz nach dem Centrum von b_2, wo es hinabfällt, von i_3 nach der Peripherie von b_3 gebracht wird, dort wieder hinabfällt und so fort, in ganz allmäliger Bewegung, und fortwährend durch die Zähne der Arme umgewendet, bis es endlich am Boden ankommt und durch das Rohr *m* entleert wird. Die zwei Schieber *n* und *o* bewirken, daß man den Inhalt von *m* ohne Gasverlust oder Eindringen von Luft nach außen schaffen kann. Da nun der Ofen während der Operation in voller Gluth ist, und zwar oben am heißesten, so entzündet sich das Erz, sowie es in der ersten geschlossenen Kammer auf dem Boden b_2 ankommt, und wird auf seinem allmäligen schraubenförmigen Wege nach unten vollständig abgeröstet. Die nöthige Luft wird durch die Luftpumpe *p* continuirlich und in genau nöthiger Quantität zugeführt, und die Röstgase entweichen durch das Rohr *r* nach den Kammern.

Die hier gezeichneten Dimensionen reichen für die Verbrennung von 3500 kg Erzklein pro 24 Stunden aus; mit acht Kammern statt der sechs (geschlossenen) kann man 5000 kg abrösten. Auch für Gasreinigungsmasse eignet sich der Apparat vorzüglich, aber dann nur mit vier Kammern. Der Kohlenverbrauch bei dem gezeichneten Apparate belief sich in einer nordenglischen, dem Verfasser bekannten Fabrik auf 4000 kg wöchentlich, sämmtlich zum Betreiben der Maschinerie; eine zweipferdige Maschine und ein 37 mm weites Dampfrohr soll für den größten Ofen ausreichen. Der Arbeitslohn war 85 Mark per Woche, was eigentlich ziemlich hoch erscheint, da der Ofen ja ganz automatisch arbeitet; aber es war damals nur ein Ofen im Gange, ein zweiter in der Aufstellung begriffen und ein dritter bestellt, und die Eigenthümer erwarteten, mit demselben Arbeiterpersonale sämmtliche drei Oefen bedienen zu können. Jedenfalls ist man dabei von der

Geschicklichkeit der Pyritbrenner-Arbeiter unabhängig, welche meist erst durch jahrelange Uebung erworben werden kann.

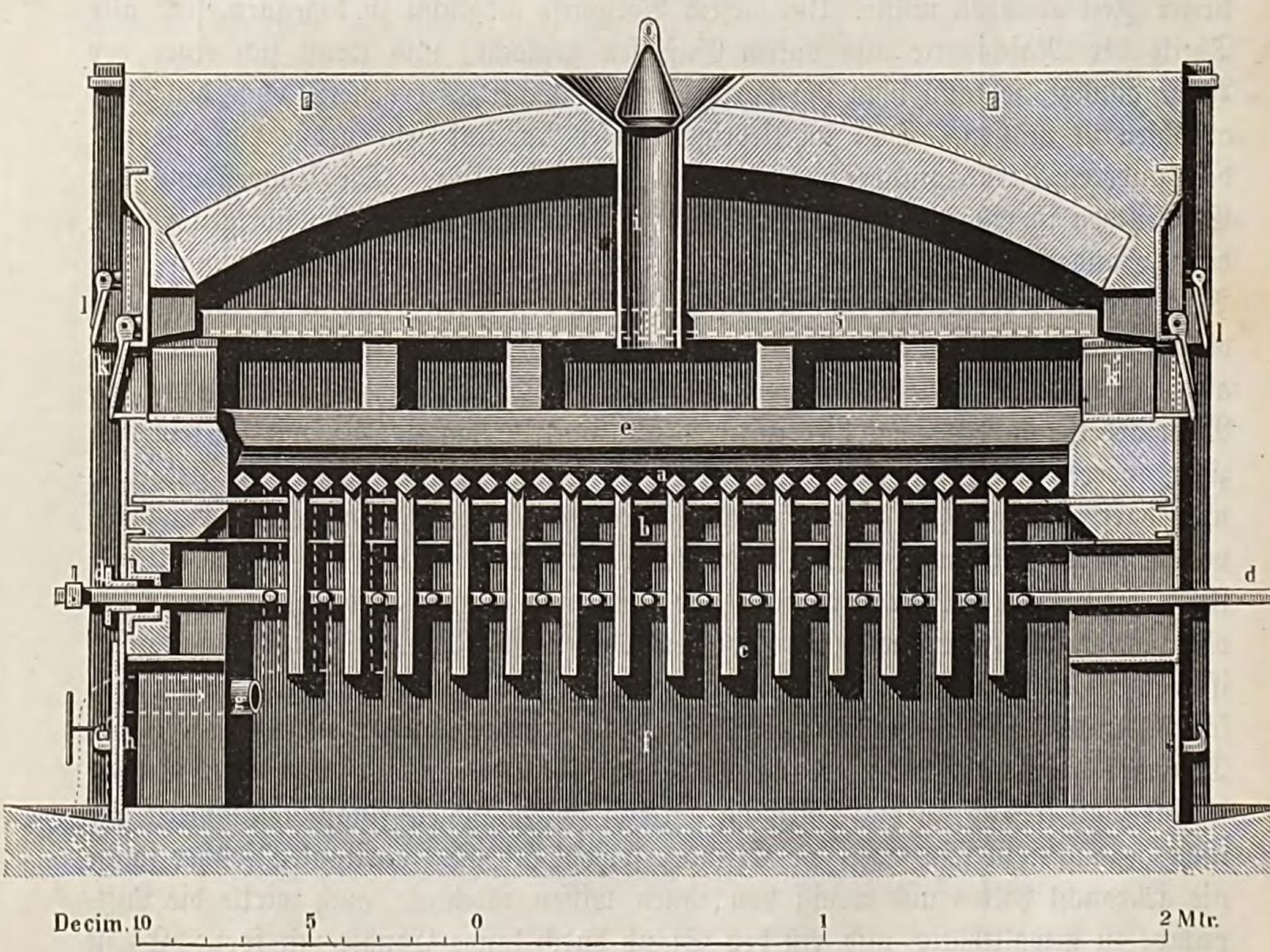
Zum ersten Ingangsetzen wird die Maschinerie angelassen und der kalte Ofen allmälig gefüllt, wobei man, wie auch später, die Dicke der Schichten auf den Böden ganz genau in der Hand hat. Wenn das Erz unten angekommen ist, stellt man die Maschine still, und läßt die Flamme eines temporär an das unterste Mannloch angebauten Kohlenherdes in den Cylinder treten, bis das Erz auf dem Boden und dem Gewölbe b_2 entzündet ist. Dann setzt man die Maschine in Gang, nimmt den Feuerherd weg, schließt das Mannloch und hat weiter nichts mehr zu thun, als zu sehen, daß das Erz richtig abgeröstet unten ankommt. Sollte dies nicht der Fall sein, so ändert man den Gang des Speisekolbens A, der Luftpumpe oder der Rührwelle, bis alles in Ordnung ist. Man kann ohne Schwierigkeit bis auf 1 Proc. Schwefel in den Abbränden kommen; bei forcirter Arbeit jedoch auf 3 bis 4 Proc.

Einen Vorwurf wird man dem Mac Dougall'schen Ofen an erster Stelle zu machen geneigt sein, nämlich daß die Maschinerie im Innern desselben sich nach kurzer Zeit abnützen müsse. Um diesem Vorwurfe möglichst zu begegnen, sind alle Theile der Maschinerie aus dickem Gußeisen gemacht, und wenn sich einer der Arme abnützt, so kann man ihn durch die Mannlöcher *ss* erneuern, ohne den Ofen abkühlen zu müssen. Daß im Uebrigen dieser Apparat sehr große Vorzüge vor den anderen Verbrennungsapparaten hat, ist ganz klar. Die Umwendung der Erztheilchen ist eine ganz vollkommene, ohne daß dabei, wie in allen übrigen Fällen, durch Handarbeit bei offenen Thüren gearbeitet würde. Ja nicht einmal beim Beschicken oder Ausleeren kommt falsche Luft in den Ofen, und man kann durch die Luftpumpe in völlig regelmäßiger Weise immer genau so viel Luft einlassen, als man braucht. (In der Praxis zeigte sich dies übrigens doch ziemlich schwierig.) Man arbeitet in der That hier unter so günstigen Bedingungen, wie sie kein einziger anderer Kiesröstungsapparat, sei es für Stücke oder Schliech, realisirt, und man darf annehmen, daß der Salpeterverbrauch auf ein Minimum, die Ausbeute von Schwefelsäure auf das Maximum dabei hätte kommen müssen. Einen Uebelstand hat aber der Mac Dougall'sche Ofen, und einen so großen, daß er in der oben erwähnten Fabrik wieder aufgegeben worden ist. Die Menge des Flugstaubes ist nämlich bei ihm so außerordentlich groß, daß man ihn gar nicht bewältigen konnte, und die Kammerarbeit wesentlich gestört wurde; an Anwendung des Glover-Thurmes konnte gar nicht gedacht werden. Nach den mir vorliegenden Notizen scheint man freilich an die Anlegung wirklich zweckmäßiger Flugstaubkammern gar nicht gegangen zu sein, weil die Erfinder sowohl als die Fabrikanten früher solche nie gebraucht hatten und wenig von ihnen wissen mochten; auch wirkte die Luftpumpe zu gewaltthätig und riß den Staub durch lange Canäle mit fort. Es ist sehr schade, daß man sich dieser einen Schwierigkeit nicht nachhaltiger zu begegnen versucht, und lieber den ganzen Apparat aufgegeben hat. Uebrigens hatte man doch auch mit der Maschinerie noch viel zu viel Umstände und Reparaturen, und müßte jedenfalls die technische Construction noch in manchen Einzelnheiten verbessert werden.

Obwohl mechanische Röstöfen für Pyrit sich nach dem eben Gesagten noch keines durchschlagenden Erfolges zu rühmen haben, so sei doch auf eine mit vielen Abbildungen begleitete Abhandlung von Bode über mechanische Röstöfen (Dingl. Journ. CCXIX, 53; Wagner's Jahresb. f. 1876, 298) hingewiesen, welche freilich dieselben im Allgemeinen, nicht vom Standpunkte des Schwefelsäurefabrikanten, bespricht. Ein specieller Ofen der Art für Pyrit ist auch von Perret construirt worden (patentirt für Frankreich am 23. Juni 1875).

Der Schluß des langen Capitels von den Pyritöfen sei mit der Beschreibung des Ofens von K. Walter (früher in Ruysbroeck bei Brüssel) gemacht, welcher eine ganz eigenthümliche Function hat, nämlich sogenannte Erzgraupen zu brennen, d. h. Stücke von höchstens Haselnußgröße, aber nicht so feines Pulver, daß es durch ein Sieb mit mehr als einer Masche auf 3 mm fiele. Der Ofen ist eigentlich ein belgischer Stückkiesbrenner, im Allgemeinen ganz ähnlich demjenigen, wie er dem älteren Hasenclever-Helbig'schen Erzklein-Thurme vorgesetzt war (Fig. 61 bis 63 a. S. 175 ff.). Aber, wie die Figuren 93 bis 95 zeigen, sind wesentliche Modificationen dabei, welche ihn zu seiner speciellen Function befähigen. Fig. 93

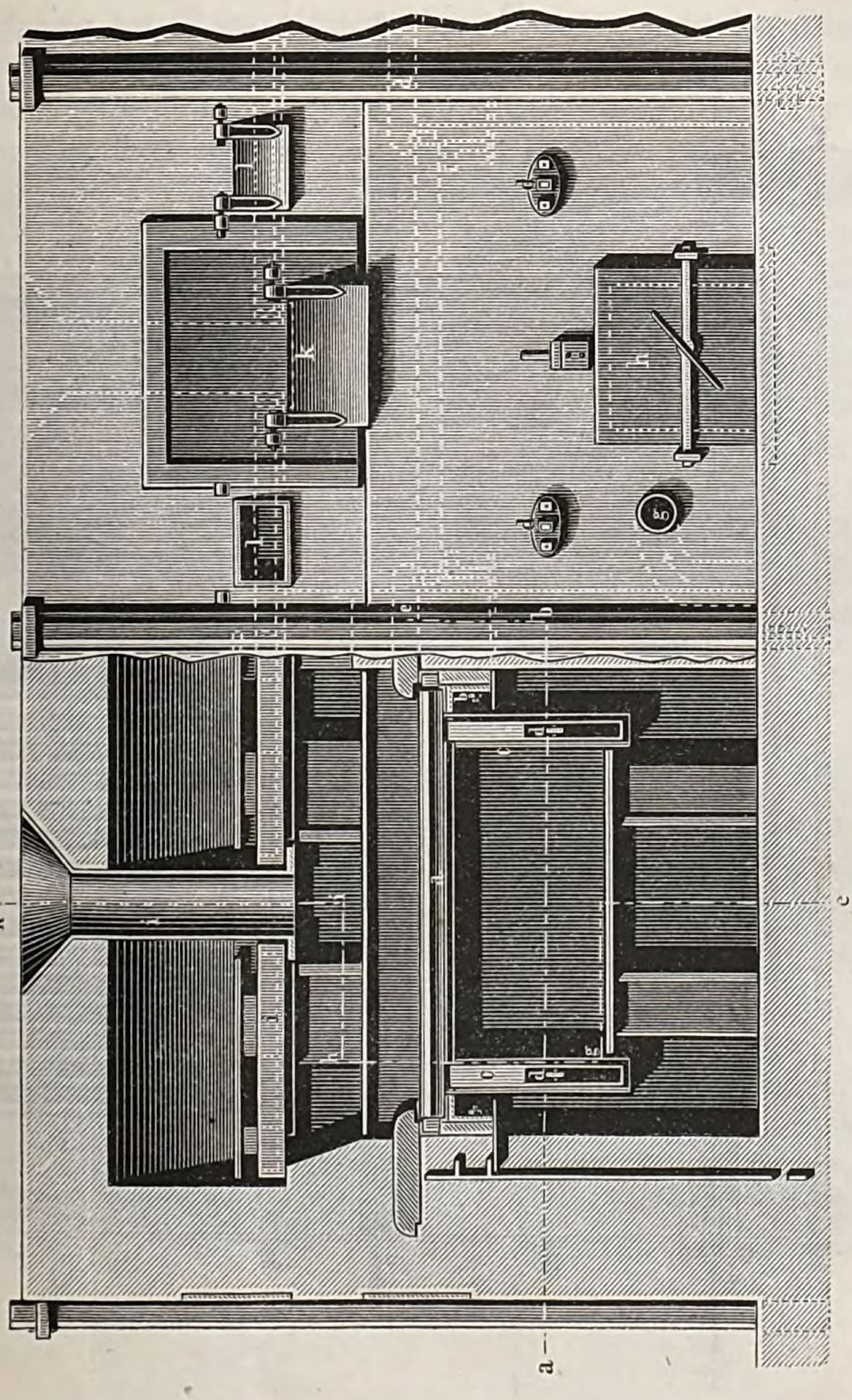
Fig. 93.



zeigt einen Querschnitt nach der Linie *CD* des Grundrisses Fig. 95, welcher selbst nach der Linie *ab* von Fig. 94 genommen ist. Die linke Hälfte von Fig. 94 ist ein Schnitt nach der Linie *EF* des Grundrisses Fig. 95; die rechte Hälfte von Fig. 94 zeigt eine Ansicht von vorn. Es sind übrigens immer mehrere (mindestens drei, aber

bis neun) solche einzelne Ofenabtheilungen zusammengebaut mit gemeinschaftlichem Gasraum, wie bei Hasenclever. Die wesentliche Eigenthümlichkeit des Walter'-

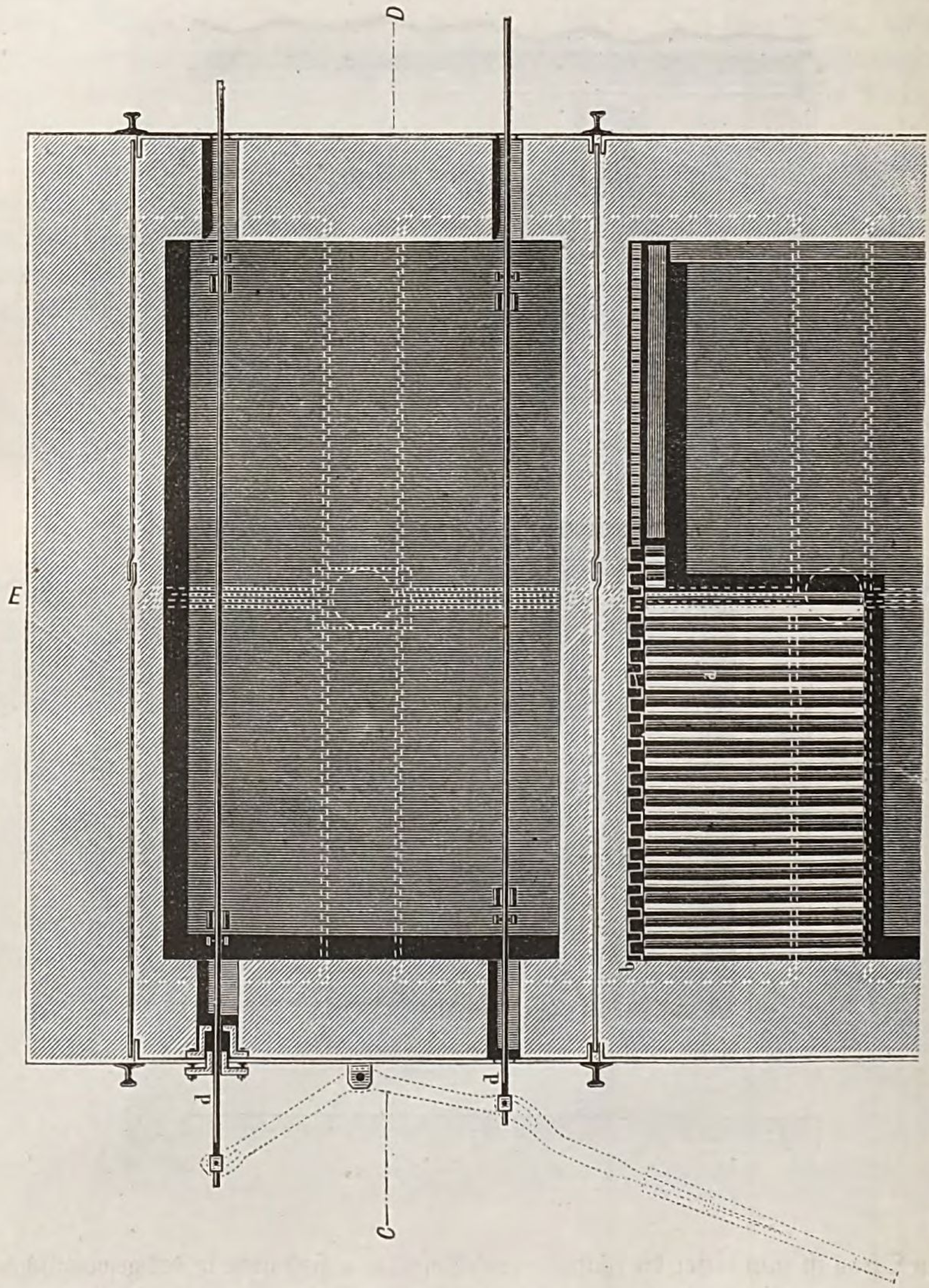
Fig. 94.



schen Ofens ist nun diese: die (gußeisernen) Roststäbe *a* sind nicht in der gewöhnlichen Weise von vorn nach hinten, sondern quer über den Ofen weg gelegt; sie liegen auf Lagern *b* und besitzen angegossene Fortsätze nach unten *c*, durch welche eine Stange *d* hindurchgeht, welche vorn aus dem Ofen herausragt und daselbst durch eine Stopfbüchse geführt wird. Es stehen aber die Fortsätze *c* bei abwechselnden Roststäben nicht an derselben Stelle, sondern das einemal rechts, das anderemal links, und es ragen also auch zwei Stangen aus dem Aschenfall heraus. Bei jedem Fort-

satz *c* geht durch die Stange *d* ein Stift, welcher in entsprechenden Löchern des Fortsatzes *c* spielt, und wenn daher die Stange nach vorn hin gezogen wird, so

Fig. 95.



werden sämmtliche Fortsätze mitgenommen, und die mit ihnen in einem Stück gegossenen Roststäbe dabei um ihre Axe gedreht. Je nachdem man nun nur eine der Stangen, oder, vermittelst eines Doppelschlüssels beide auf einmal vor oder zurückstößt, werden die Hälfte aller Roststäbe, oder sämmtliche solche auf einmal um ihre Axe gedreht. Dadurch daß sämmtliche Theile präcis gearbeitet sind und

nachher immer gleichzeitig bewegt werden, erreicht man es, daß die Zwischenräume zwischen den Roststäben sehr fein genommen werden können (ca. 2 mm) und auch fortwährend so verbleiben. Nur diese Einrichtung, verbunden mit einer sehr niedrigen Schichthöhe des Kieses *e* (nicht über 15 cm) gestattet das Brennen von Kiesgraupen. Der Aschenfall *f* ist für gewöhnlich verschlossen und die Thür *h* wird nur zum Ausräumen der Abbrände aufgemacht; *g* dient zum Einführen von Luft. Durch den Rumpf *i* mit einem doppelt-conischen Stöpsel wird der Ofen auf einmal beschickt, und die Charge durch die Arbeitsthüren *k k* schnell ausgebreitet: man dechargirt den Inhalt des Ofens durch einige Hin- und Herstöße des Hebels in einer Minute, und zwar so weit, daß die Roste nur eben noch mit einer Schicht von heißen Abbränden bedeckt bleiben; dieselben, die Wärme der Ofenwände, namentlich aber auch die Flamme der übrigen Abtheilungen (weshalb hier ein gemeinschaftlicher Gasraum unentbehrlich ist) entzünden den frischen Kies fast sofort. Man setzt per Abtheilung von 3 qm Rostfläche täglich 700 bis 1000 kg Graupen durch. Durch Anbringung von Eisenplatten darüber, *ii*, zugänglich durch die Thüren *ll*, kann man noch etwas feinen Kiesstaub abrösten; aber in des Verfassers Praxis geschah dieses sehr unvollkommen. Hinter dem Systeme ist immer noch eine Flugstaubkammer vorhanden; alsdann kann man das Gas in einen Glover-Thurm gehen lassen.

Die Walter'schen Oefen arbeiten unter günstigen Umständen bis auf $3^1/_2$ Proc. Schwefel in den Rückständen; sie sind in mehreren Fabriken in Betrieb und werden recht günstig beurtheilt. Sie verlangen aber ziemlich starken Zug, und sind deshalb nur schwer mit gewöhnlichen Stückkiesöfen für ein und dasselbe Kammersystem zu combiniren, weil ihnen die Stückkiesöfen, selbst bei vier- oder fünf mal höherer Brennschicht, sofort den Zug wegnehmen. Man kann, bei genügendem Endzuge und sehr sorgfältiger Regulirung durch Register auch so fertig werden; aber besser ist es schon, ein Kammersystem für sich allein mit Walter-Oefen zu betreiben. So wie es diesen an Zug mangelt, bilden sich, wie das ja auch bei den Stückkiesöfen geschieht, Schlacken (Sauen), und zwar nehmen diese flache, schalenförmige Form an, liegen oben auf dem Kies oder dicht auf den Rosten auf und verhindern an den betreffenden Stellen jede Röstung. Sie sind zwar mit Leichtigkeit zu zerschlagen und durch die Arbeitsthüren aus dem Ofen zu entfernen; aber an eine hinreichende Abröstung ist bei ihrer Gegenwart nicht zu denken.

Oefen für Abröstung von Gasreinigungsmasse.

Der von Hills angewendete Ofen hat die aus folgender Fig. 96 ersichtliche Construction, und hat so viel Aehnlichkeit mit dem Malétra'schen Plattenofen, daß eine weitere Erläuterung überflüssig erscheint. Ganz analog damit ist, daß auch der Mac Dougall'sche Ofen für diesen Zweck angewendet wird. Ein dritter Ofen für diesen Zweck, von Cowen, ist in Fig. 97 u. 98 veranschaulicht; er besteht aus einer Reihe von thönernen Gas-Retorten und ist ohne weitere Er-

klärung verständlich. Es sollen andere Fabriken den Gasschwefel in Oefen mit sehr engen Roststäben verbrennen, was aber nicht so vortheilhaft scheint.

Fig. 96.

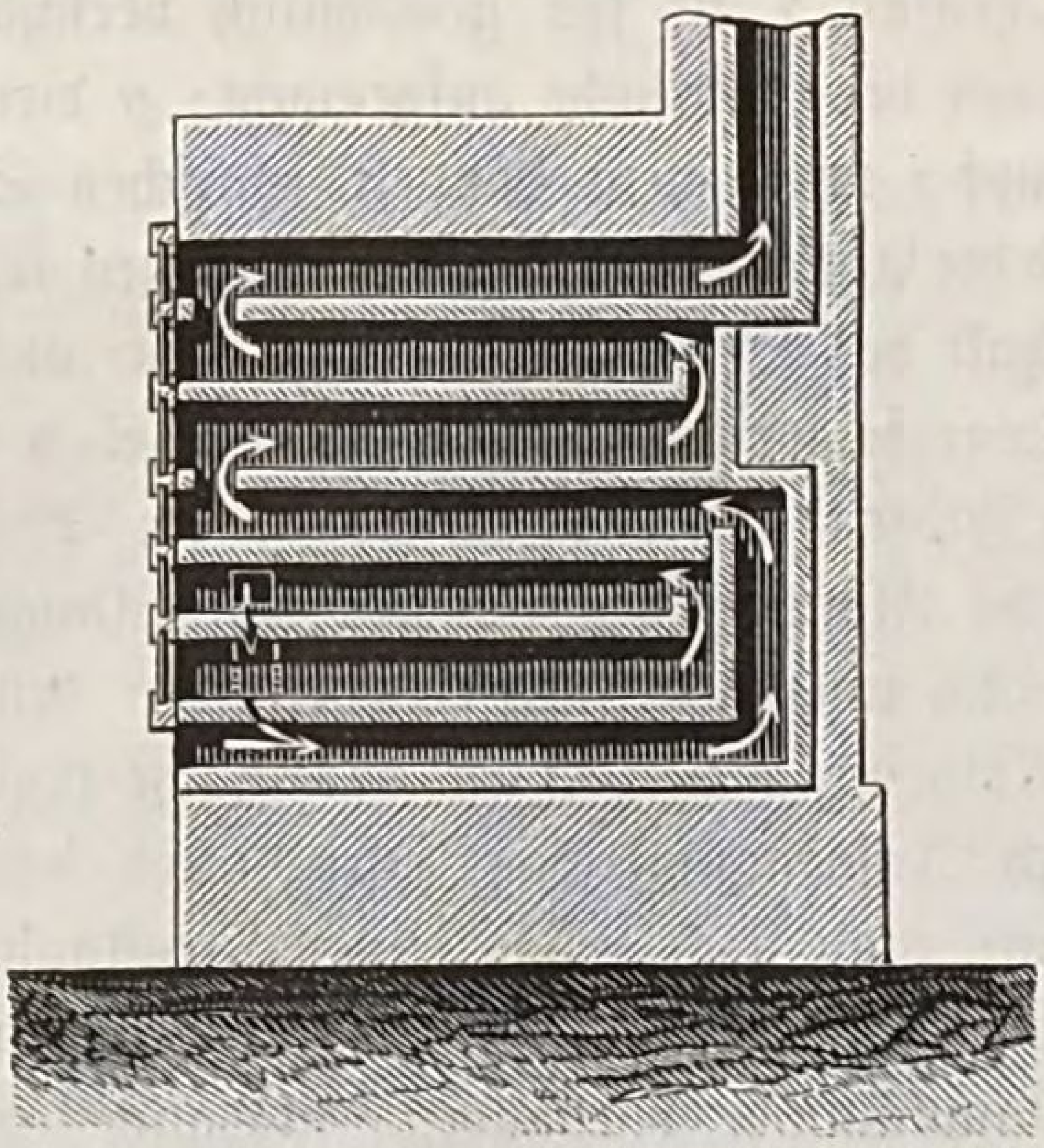


Fig. 97.

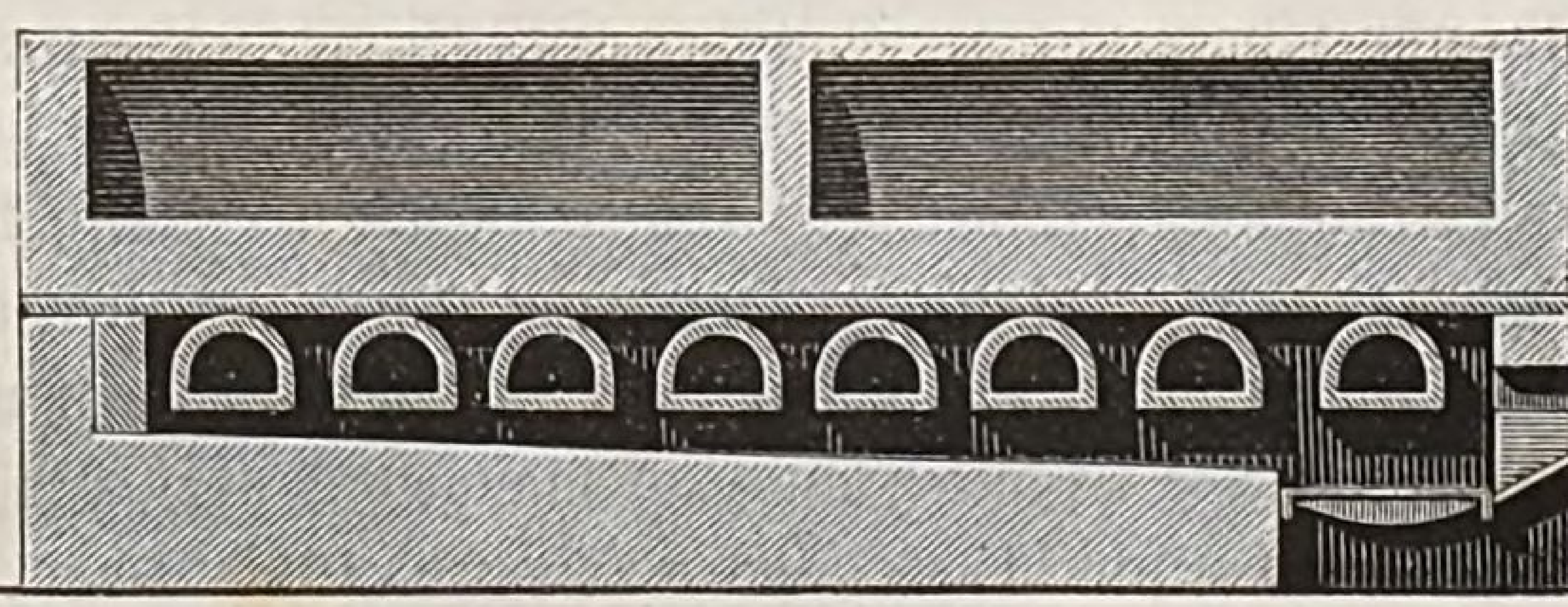
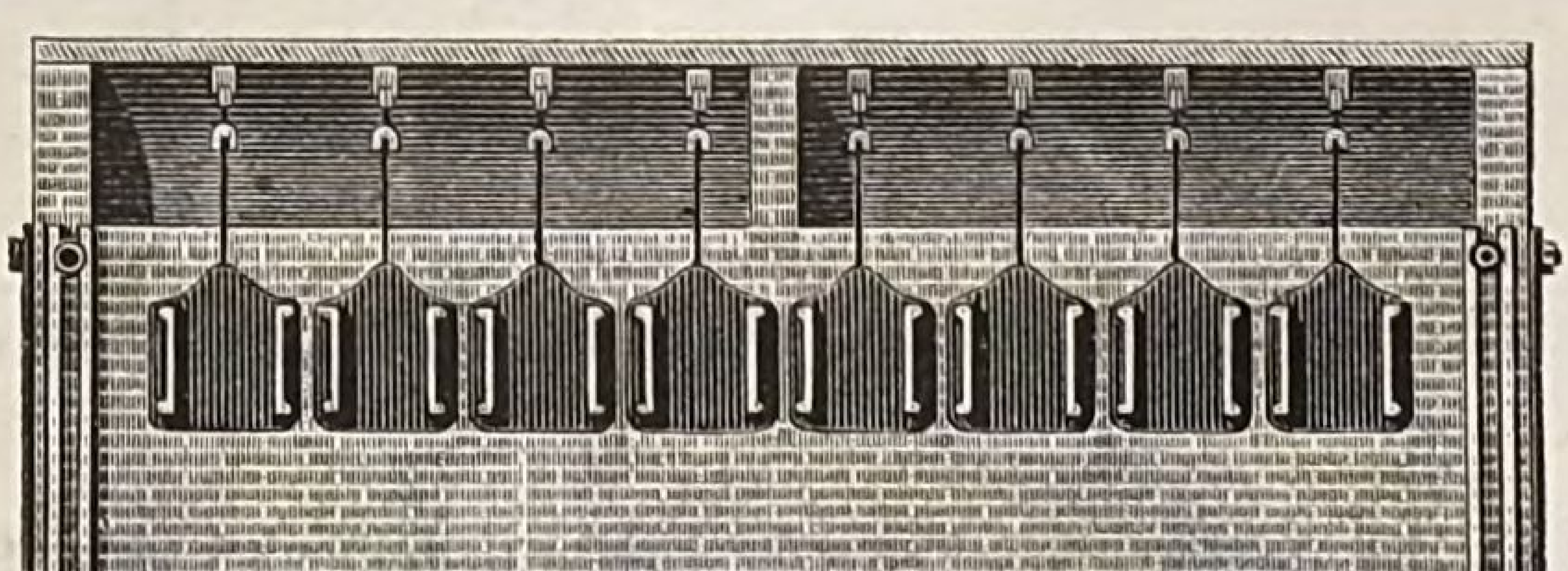


Fig. 98.



Siebentes Capitel.

Die Röstgase.

Die Zusammensetzung der beim Röstproceß entstehenden Gase

ist von Schwarzenberg in seinem oft citirten Werke sowohl für Schwefel als für Schwefelkies genau berechnet worden, und kann ich nichts besseres thun, als zunächst diese Berechnung mit seinen eigenen Worten wiederzugeben, mit wenigen unwesentlichen Aenderungen (z. B. in den Atomgewichten). Dabei ist zugleich auf den Zug Rücksicht genommen und erwiesen, wie derselbe unter normalen Umständen erzeugt wird, und es sind auch die nöthigen Luftmengen zur Speisung der Oefen angegeben.

1. Zusammensetzung der Röstgase, Zugkraft und nöthige Luftmengen bei der Verbrennung von Schwefel.

Die Zugkraft, durch welche die Luft in den Schwefelbrenner eingeführt und das darin gebildete Gasgemenge resp. dessen nach der Bildung der Schwefelsäure bleibender Rest durch die Bleikammern hindurch und wieder ausgeführt wird, ist von eben so bedeutendem Einfluß auf den Gang des Processes, als die Temperatur.

Der Zug entsteht durch verschiedene Ursachen, deren erste das heiße Gasgemenge ist, welches sich in dem verticalen Canale befindet, der vom Schwefelofen nach den Bleikammern führt. Da das specifische Gewicht der schwefligen Säure über doppelt so groß als dasjenige der atmosphärischen Luft ist, so könnte man vermuthen, daß das im Schwefelofen gebildete Gasgemenge nicht leichter als die Luft sei. Wir wollen also dessen Gewicht berechnen. Als Grundlage dazu, sowie zu später folgenden Berechnungen dienen uns die nachstehenden bekannten Thatsachen:

Bei 0° Temperatur und dem Druck von 760 Millimeter Quecksilber

wiegt 1	Liter	trockne atmosphärische Luft	1,2932	Gramm
„ 1	„	Sauerstoff	1,4298	„
„ 1	„	Stickstoff	1,2562	„
„ 1	„	schweflige Säure . . .	2,8731	„
„ 1	„	Wasserdampf	0,804343	„

Nun bildet 1 Volum Sauerstoffgas durch Verbindung mit Schwefel, welcher darin verbrennt, 1 Volum schweflige Säure, die dann noch ½ Volum Sauerstoffgas zur Bildung von Schwefelsäure in Anspruch nimmt. Für je 14 Volum schweflige Säure, welche 14 Volum Sauerstoffgas enthalten, sind folglich weitere 7 Volum Sauerstoffgas zur Umwandlung in Schwefelsäure nöthig. Der ge-

sammte Sauerstoff wird aber als atmosphärische Luft in den Schwefelofen eingeführt, welche in 100 Volumtheilen 21 Sauerstoff und 79 Stickstoff enthält. Mit jenen 14 + 7 = 21 Volumtheilen Sauerstoff gelangen also 79 Volumtheile Stickstoff in den Schwefelofen und das dort zur Production von Schwefelsäure gebildete Gasgemenge soll folglich nach der Theorie in je 100 Volumtheilen enthalten:

14	Volumtheile	schweflige Säure,
7	„	Sauerstoff,
79	„	Stickstoff.
100		

Die Erfahrung hat indessen gelehrt, daß zu einem möglichst guten Erfolge der Arbeit ein weiterer Ueberschuß von Sauerstoff nöthig ist, der bei der Anwendung von Schwefel ungefähr 5 Volumtheile auf je 95 Volumtheile des in die Bleikammern eingeführten und wieder austretenden Stickstoffs oder 5 Volumprocente vom Gemenge beider Gase betragen soll.

Bezeichnen wir nun das noch unbekannte Volum dieses überschüssigen, auf je 100 Volumtheile des nach der Theorie zusammengesetzten Gasgemenges nöthigen Sauerstoffs mit x, so müssen mit demselben $\frac{79}{21}x$ Volumtheile Stickstoff zugeführt werden. Dazu kommen 79 Volumtheile Stickstoff, welche mit den zur Bildung von 14 Volumtheilen schweflige Säure und deren Umwandlung in Schwefelsäure erforderlichen 21 Volumtheilen Sauerstoff eintreten. Das Volum des gesammten Stickstoffs und dasjenige des außerdem zur Schwefelsäurebildung nöthigen überschüssigen Sauerstoffs, welche für je 14 Volumtheile schweflige Säure in die Bleikammern eingeführt werden und wieder aus denselben austreten, beträgt also zusammen

$$79 + \frac{79}{21}x + x = 79 + \frac{100}{21}x.$$

x soll aber 5 Proc. oder $^1/_{20}$ dieses Volums ausmachen. Wir haben also die Gleichung:

$$x = {}^1/_{20}\left(79 + \frac{100}{21}x\right) = \frac{79}{20} + \frac{5}{21}x.$$

Daraus folgt:

$$x - \frac{5}{21}x \text{ oder } \frac{16}{21}x = \frac{79}{20},$$

also

$$x = \frac{79 \,.\, 21}{20 \,.\, 16} = 5{,}18 \text{ Volumtheile},$$

das heißt: es sind außer den oben angegebenen theoretischen Gasmengen noch als Ueberschuß 5,18 Volumtheile Sauerstoff nebst den zugehörigen $5{,}18 \cdot \frac{79}{21} = 19{,}50$ Volumtheilen Stickstoff nöthig. Das Gasgemenge, welches in die Bleikammern eingeführt resp. im Schwefelofen gebildet wird, soll demnach enthalten:

auf je 14,00 Volumtheile schweflige Säure
7 + 5,18 = 12,18 „ Sauerstoff und
79 + 19,50 = 98,50 „ Stickstoff

Summa 124,68 Volumtheile.

Daraus berechnet sich für 1 Liter dieses Gasgemenges folgende Zusammensetzung:

0,1123 Liter schweflige Säure,
0,0977 „ Sauerstoff,
0,7900 „ Stickstoff,

Summa 1,0000 Liter.

Nach den auf Seite 207 mitgetheilten Gewichten der einzelnen Gase ergiebt sich für 1 Liter des vorstehenden Gemenges derselben bei 0° Temperatur und dem Druck von 760 Millimeter Quecksilber das Gewicht von

$$0{,}1123 \,.\, 2{,}8731 + 0{,}0977 \,.\, 1{,}4298 + 0{,}7900 \,.\, 1{,}2562 = 1{,}4547 \text{ Gramm.}$$

Die Gase dehnen sich aber durch Erhöhung ihrer Temperatur bei gleichbleibender Spannung bekanntlich in solcher Weise aus, daß für je 1° C. Temperaturerhöhung eine Zunahme von $\frac{1}{273}$ des Volums, welches sie bei 0° einnehmen, Statt findet. 1 Liter Gas von 0° Temperatur liefert also bei t° C., wenn der Druck unverändert bleibt,

$$1 + \frac{t}{273} = \frac{273 + t}{273} \text{ Liter.}$$

Wenn wir nun die Temperatur des Gasgemenges im Canal des Schwefelofens zu 100° C. annehmen, was sicher noch zu niedrig ist, so würden

$$\frac{273 + 100}{273} = 1{,}3663 \text{ Liter}$$

desselben aus je 1 Liter von 0° Temperatur und von gleicher Spannung entstanden sein, also auch ebenso viel wiegen, nämlich 1,4547 Gramm bei dem Druck von 760 Millimeter Quecksilber, nach der oben gegebenen Berechnung. 1 Liter dieses Gasgemenges von 100° C. Temperatur und 760 Millimeter Spannung wiegt folglich

$$\frac{1{,}4547}{1{,}3663} = 1{,}0647 \text{ Gramm.}$$

Zur Vergleichung wollen wir nun das Gewicht von 1 Liter atmosphärischer Luft beim Druck von 760 Millimetern und bei der Temperatur von 20° C. berechnen. 1 Liter Luft von 0° Temperatur und 760 Millimeter Spannung wiegt 1,2932 Gramm (s. S. 207) und liefert bei 20° C., wenn die Spannung unverändert bleibt,

$$\frac{273 + 20}{273} = 1{,}0733 \text{ Liter.}$$

Daraus ergiebt sich für 1 Liter Luft bei 20° C. und 760 Millimeter Spannung das Gewicht von

$$\frac{1{,}2932}{1{,}0733} = 1{,}2049 \text{ Gramm.}$$

Ein bestimmtes Volum Luft von mittlerer Temperatur ist also bedeutend schwerer, als das gleiche Volum des heißen Gasgemenges im Schwefelofen. Selbst wenn wir die Temperatur der Atmosphäre außerordentlich hoch, z. B. zu 35° C., annehmen, so finden wir das Gasgemenge im Schwefelofen noch immer weit leichter als die Luft, denn das Gewicht der letzteren berechnet sich in diesem Falle $\left(\text{da } \frac{273 + 35}{273} = 1{,}1282 \text{ ist}\right)$ für 1 Liter zu

$$\frac{1{,}2932}{1{,}1282} = 1{,}1463 \text{ Gramm.}$$

Bei vorstehender Rechnung brauchte der in der Atmosphäre in wechselnder Menge enthaltene Wasserdampf nicht berücksichtigt zu werden, weil derselbe durch seine Ausdehnung im heißen Schwefelofen die Differenz zwischen dem Gewicht des Gasgemenges und dem der schwereren Luft nur vergrößern kann.

In Folge davon, daß das Gasgemenge im verticalen Canal des Schwefelofens leichter ist als die Luft, muß es oben aus demselben mit einer Geschwindigkeit in die Bleikammer einströmen, welche dem Uebergewicht des Druckes, den die Atmosphäre unten darauf ausübt, entspricht. Es muß folglich auf die bereits in der Bleikammer befindlichen Gase pressend wirken. Seine Geschwindigkeit oder die Zugkraft wächst mit zunehmender Höhe des verticalen Canals (Schornsteins), und es ist deshalb vortheilhaft, denselben möglichst hoch oben in die Bleikammer einmünden zu lassen. Indem man dadurch einen Ueberfluß von Zugkraft verfügbar macht, sichert man sich die Zuführung der nöthigen Luftmenge, die man dann nach Bedürfniß durch Verengung der Einströmungsöffnungen mäßigen kann.

Eine zweite Ursache des Zuges ist die Bildung der Schwefelsäure selbst, da der Raum, welchen die dazu verbrauchten Gase einnahmen, nicht leer bleiben kann, vielmehr sofort wieder erfüllt werden muß. Die Verdichtung der Gase zu Schwefelsäure wirkt saugend auf die Umgebung.

Als dritte Ursache des Zuges wirkt endlich das senkrechte Abzugsrohr, durch welches die nicht verdichteten Gase aus der letzten Bleikammer fortgeführt werden, oder vielmehr diese darin aufsteigenden Gase selbst. Da dieselben den gesammten in die Bleikammern gelangten Stickstoff und nur 5 Volumprocente des schwereren Sauerstoffs enthalten, da sie ferner mit Wasserdampf gesättigt sind, wodurch ihr specifisches Gewicht vermindert wird, und da sie in der Regel wärmer sind als die atmosphärische Luft, niemals aber kälter sein können, so müssen sie nothwendig leichter sein als letztere. Dies ist ohne Weiteres einleuchtend, so daß es uns überflüssig scheint, zum Beweise die Gewichtsberechnungen auszuführen.

Wenn man die Stickstoffsäuren nicht durch einen besondern Proceß, welchen

wir später besprechen werden, wieder gewinnt, so enthalten die Gase allerdings einen Theil jener Säuren und eine kleine Menge von schwefliger Säure, wodurch sich ihr specifisches Gewicht etwas vergrößert. Wir werden aber später sehen, daß dieser Einfluß nur sehr gering sein kann und gegen die Ursachen, welche die Verkleinerung des specifischen Gewichtes bewirken, verschwindet.

Die abziehenden Gase wirken durch ihre aufsteigende Bewegung saugend auf den Inhalt der Bleikammern. Ein Abzugsrohr von 15 Meter Höhe giebt eine mehr als hinreichende Zugkraft. In kalten Gegenden ist es rathsam, den außerhalb des Gebäudes befindlichen Theil dieses Rohres durch Umgebung mit schlechten Wärmeleitern so viel als möglich gegen Abkühlung zu schützen.

Die beschriebene Einrichtung wird in sehr vielen Fabriken durch ein Rohr ersetzt, welches mit einem saugenden Schornstein in Verbindung steht. Schwarzenberg zieht aber ein frei in die Atmosphäre ausmündendes Abzugsrohr, welches gegen den Einfluß des Windes durch einen an beiden Enden offenen Cylinder geschützt ist, der Benutzung eines Schornsteins zur Aussaugung der Gase vor, weil es wegen der bedeutenden Zugkraft erwärmter Schornsteine sehr schwierig sei, den Abzug der Gase in dieselben gehörig zu regeln und zu mäßigen. Man komme dabei leicht in Gefahr, die Gase zu rasch durch die Kammern zu führen und dadurch erhebliche Verluste zu erleiden. Außerdem sei man dabei viel größeren Schwankungen des Zuges ausgesetzt als bei einem Abzugsrohr, weil in Schornsteinen, welche zu Betriebszwecken dienen, die Temperatur, von der die Zugkraft abhängt, nicht immer gleich hoch erhalten werden kann. Wenn unter besonderen Verhältnissen die Zugkraft, welche das Abzugsrohr gewährt, nicht genügt, so kann man dieselbe durch einen in der Bewegungsrichtung der Gase einzuführenden Dampfstrom verstärken. (Eine hiervon abweichende Ansicht wird später begründet werden.)

Die Zugkraft, welche durch die angeführten Ursachen entsteht, bedingt die Menge von Luft, die durch Oeffnungen von bestimmter Größe in den Apparat einströmen kann. Wir haben schon auf Seite 208 mitgetheilt, daß es nicht genügt, bloß diejenige Luftmenge einzuführen, welche zur Umwandlung des gesammten consumirten Schwefels in Schwefelsäure nöthig ist, daß vielmehr zu einem guten Erfolge des Processes ein Ueberschuß von Sauerstoff erforderlich ist, welcher erfahrungsgemäß etwa 5 Volumprocente der aus dem Bleikammersystem ausströmenden, nicht zur Bildung von Schwefelsäure brauchbaren Gase betragen soll. Wir haben auch bereits zu einem anderen Zwecke a. a. O. berechnet, daß, um dieser Forderung zu entsprechen, auf je 14 Volumtheile schweflige Säure, welche 14 Volumtheile Sauerstoff enthalten und weitere 7 Volumtheile dieses Gases zur Umwandlung in Schwefelsäure bedürfen, außerdem noch 5,18 Volumtheile Sauerstoff als Ueberschuß erforderlich sind, und daß mit diesen

$$14 + 7 + 5{,}18 = 21 + 5{,}18 = 26{,}18 \text{ Volumtheilen Sauerstoff,}$$
$$79 + 19{,}50 = 98{,}50 \text{ Volumtheile Stickstoff,}$$

also zusammen $100 + 24{,}68 = 124{,}68$ Volumthle. atmosphärische Luft für je 14,00 Volumtheile schweflige Säure, welche zur Schwefelsäurebildung erzeugt werden sollen, in die Bleikammern eingeführt werden müssen. Hieraus

berechnet sich, daß für je 1 Volumtheil schweflige Säure $\frac{124,67}{14} = 8,906$ Volumtheile Luft nöthig sind.

Nun wiegt aber, wie wir schon auf Seite 207 mitgetheilt haben, 1 Liter schweflige Säure bei 0° Temperatur und dem Druck von 760 Millimeter Quecksilber 2,8731 Gramm, und die schweflige Säure besteht aus

1	At.	Schwefel	= 32 und
2	„	Sauerstoff	= 32
		1 Mol. schweflige Säure	= 64.

Hiernach enthält 1 Liter schweflige Säure bei 0° und 760 Millimeter Spannung

$$\frac{2,8731}{2} = 1,43655 \text{ Gramm Schwefel}$$

und 1,43655 „ Sauerstoff

Summa 2,87310 Gramm.

Es sind folglich für je 1,43655 Gramm Schwefel, welche verbraucht werden sollen, 8,906 Liter Luft von 0° Temperatur und 760 Millimeter Spannung nöthig. Daraus berechnet sich, nach der Proportion

$$1,43655 : 1000 = 8,906 : x,$$

daß für je 1000 Gramm oder 1 Kilogramm Schwefel $\frac{8906}{1,43655} = 6199$ Liter oder 6,199 Cubikmeter Luft von 0° Temperatur und 760 Millimeter Quecksilber Spannung in den Schwefelofen eingeführt werden müssen, welche $6199 . 1,2932 = 8017$ Gramm oder 8,017 Kilogramm wiegen (siehe S. 207).

Um das Volum der einzuführenden Luft bei anderen Temperaturen und anderen Spannungen oder Barometerständen aus obigen Grundlagen zu berechnen, müssen wir uns erinnern, daß, wie bereits auf S. 209 gesagt wurde, 1 Volumtheil Gas von 0° Temperatur, bei t^0 C., wenn die Spannung unverändert bleibt, $\frac{273 + t}{273}$ Volumtheile giebt, daß sich aus V Volumtheilen also $\frac{(273 + t) V}{273}$ Volumtheile bilden. Ferner stehen bekanntlich die Volumina gleicher Gasmengen im umgekehrten Verhältniß ihrer Spannungen. Folglich wird bei der Spannung oder dem Barometerstande von b Millimetern Quecksilber aus dem Volum $\frac{(273 + t) V}{273}$ das Volum $\frac{(273 + t) V . 760}{273 . b}$ entstehen, nach der Proportion

$$b : 760 = \frac{(273 + t) V}{273} : x,$$

woraus $x = \frac{(273 + t) V . 760}{273 . b}$ folgt.

Mit Hülfe der obigen Formel läßt sich nun für jedes beliebige Volum Luft von 0° Temperatur und 760 Millimeter Spannung leicht berechnen, welches Volum dasselbe bei anderen Temperaturen und Spannungen einnehmen wird. So bilden z. B. die für je 1 Kilogramm Schwefel nöthigen 6199 Liter Luft von 0° Temperatur und 760 Millimeter Spannung bei der Temperatur von 20° C. und bei unverändertem Barometerstande von 760 Millimetern das Volum

$$\frac{(273 + 20)\ 6199\ .\ 760}{273\ .\ 760} = \frac{293\ .\ 6199}{273} = 6654 \text{ Liter.}$$

Die obigen Verhältnisse gelten aber für trockne Luft, während die Atmosphäre niemals frei von Feuchtigkeit ist, welche auf das Volum bestimmter Luftmengen Einfluß ausübt. Wir müssen deshalb zur richtigen Beurtheilung der Sache auch den Feuchtigkeitsgehalt der Luft in Rechnung ziehen.

Wenn ein Gas unter dem Drucke b mit Dampf gesättigt wird, so vermindert sich bekanntlich seine eigene Spannung um diejenige des Dampfes, wird also $b - e$, wenn die Spannung des Dampfes e ist, so daß nun das Gemenge von Gas und Dampf dieselbe Spannung hat, welche vorher dem Gase allein zukam. Indem der Dampf das Gas durchdringt, verändert dieses sein Volum im umgekehrten Verhältniß der Spannung. Es entsteht also aus dem Volum $\frac{(273 + t)\ V . 760}{273 . b}$, wobei V das ursprüngliche Volum des trocknen Gases bei 0° Temperatur und 760 Millimeter Spannung ist, durch die Sättigung mit Dampf das neue Volum

$$V' = \frac{(273 + t)\ V\ .\ 760}{273\ (b - e)}.$$

Nach dieser Formel berechnet sich das Volum (V'), welches aus den für je 1 Kilogramm Schwefel einzuführenden 6199 Litern (V) trockner Luft von 0° Temperatur bei 760 Millimeter Spannung durch Sättigung mit Wasserdampf und Erhöhung der Temperatur auf 20° C. (t), wobei der Wasserdampf eine Spannung von 17,391 Millimeter Quecksilber (e) hat, entsteht, bei dem unveränderten Barometerstand von 760 Millimetern (b) zu

$$\frac{(273 + 20)\ 6199\ .\ 760}{273\ (760 - 17{,}391)} = \frac{293\ .\ 6199\ .\ 760}{273\ .\ 742{,}609} = 6809 \text{ Liter.}$$

Die vorstehenden Berechnungen, deren Resultate wir zur bequemeren Uebersicht jetzt zusammenstellen, haben also ergeben, daß für je 1 Kilogramm reinen Schwefels, welcher zur Fabrikation von Schwefelsäure verbrannt werden soll, die Zuführung von

	6199 Liter	trockner Luft von 0° Temperatur u. 760 Mm. Spannung oder
von 6199 + 454 =	6653 „	„ „ „ 20° C. „ „ 760 „ „ „
„ 6653 + 156 =	6809 „	mit Wasserdampf gesättigter Luft von 20° C. Temperatur und 760 Mm. Spannung

nöthig ist. Die letzte 156 Liter betragende Vermehrung, welche durch den Feuchtigkeitsgehalt der Luft verursacht wird, ist größer als sie in der Regel wirklich vorkommt, weil die Atmosphäre sehr oft nicht mit Wasserdampf gesättigt ist. Da diese

Vermehrung nur 2,34 Proc. vom Volum der nöthigen trocknen Luft beträgt, während nach den Mittheilungen auf Seite 211 etwa 24,68 Proc. der theoretisch erforderlichen Luftmenge, also über zehnmal so viel überschüssig in den Apparat eingeführt wird, so sind die Veränderungen des Feuchtigkeitsgehalts der Luft und die daraus resultirenden Volumsdifferenzen in der Praxis ohne erhebliche Bedeutung. Wir brauchen deshalb die Berechnung dieser Differenzen, welche immer eine Bestimmung des wirklichen Feuchtigkeitsgehalts der Luft durch den Versuch erfordert, nicht weiter zu besprechen.

Nach Obigem ist es ohne Weiteres klar, daß das Luftvolum, welches durchschnittlich für einen gewissen Verbrauch von Schwefel nöthig ist, auch von der Höhe des Standortes der Fabrik, welche den mittleren Barometerstand bestimmt, abhängt. So nimmt z. B. in München das entsprechende Luftquantum einen um etwa 5,5 Proc. größeren Raum ein, als in Marseille.

Der Forderung, mindestens die nöthige Menge, also ein Minimum von Luft in den Apparat einzuführen, ist leicht zu genügen. Die Erfüllung dieser Forderung sichert aber den guten Erfolg der Operation noch nicht, da dieselbe ebensowohl durch einen zu großen über das oben gegebene Maß hinausgehenden Ueberschuß, als durch Mangel von Luft gestört wird. Die nachtheiligen Wirkungen eines Ueberflusses von Luft sind zwar nicht so groß als diejenigen, welche durch Mangel daran verursacht werden, aber sie sind immerhin bedeutend genug, um zu veranlassen, daß alle mögliche Sorgfalt zur Vermeidung derselben aufgeboten werde. Zunächst wirkt überflüssige Luft abkühlend auf das Gasgemenge ein, wodurch sie den guten Gang des Processes erheblich beeinträchtigen kann. Sodann füllt sie unnöthiger Weise einen Theil des Raumes der Bleikammern aus, der dadurch unwirksam gemacht wird. Endlich wirkt sie nachtheilig auf die Bildung der Schwefelsäure, indem sie die als Material dienenden Gase verdünnt und dadurch die Energie der chemischen Action schwächt. Die Regulirung der einströmenden Luftmenge ist eine Hauptschwierigkeit bei der Schwefelsäurefabrikation, weil dieselbe den häufigen Veränderungen in der Beschaffenheit der Atmosphäre angepaßt werden muß. Dazu ist die größte Aufmerksamkeit erforderlich, indem der Fabrikant jene Veränderungen fortwährend durch Vergrößerung oder Verkleinerung der für das Einströmen der Luft und das Ausströmen der unbrauchbaren Gase dienenden Oeffnungen auszugleichen suchen muß. Die oben beschriebenen Constructionen des Apparates gewähren unter allen Umständen einen Ueberfluß an Zugkraft, den man durch Verkleinerung der erwähnten Oeffnung so weit vermindern kann, als es die jedesmaligen Umstände für einen guten Gang des Processes erfordern. Dies geschieht mit Hülfe der Eisenstücke, durch welche die Zugöffnungen in der Thür des Schwefelbrenners so viel als nöthig verstopft werden, und mit Hülfe der Schieber oder Deckel, durch welche das Gasabzugsrohr nach Bedürfniß gesperrt wird.

Obgleich nun die Menge der Luft sowohl durch Sperrung des Abzugsrohres, als auch durch Verengerung der Einströmungsöffnungen vermindert werden kann, so ist es doch nicht gleichgültig, welches dieser beiden Mittel man wählt. Durch das erste wird nämlich die am Ende des Apparates auf den Inhalt der Bleikammern saugend wirkende, — durch das zweite aber die am Anfang des Apparates auf den Inhalt der Bleikammern pressend wirkende Zugkraft vermindert. Durch

das erste Verfahren wird folglich die Pressung im Innern der Bleikammern vermehrt, — durch das zweite wird sie dagegen vermindert. Deshalb strömen bei einer zu bedeutenden Sperrung des Abzugsrohres die Gase aus allen etwa in den Bleikammern befindlichen Oeffnungen mit Heftigkeit aus, wobei die Einströmung der Luft in den Schwefelbrenner ihren regelmäßigen Fortgang nehmen kann. Wenn man dagegen die Oeffnungen in der Thür des Schwefelbrenners zu sehr verkleinert, so saugen die Bleikammern an Stellen, die nicht vollständig gegen die Atmosphäre abgeschlossen sind, Luft ein.

Ebenso wie die Verminderung des Luftzuflusses kann auch die Vermehrung desselben auf zweierlei Weise bewirkt werden, nämlich durch Vergrößerung der Ausflußöffnung im Abzugsrohre oder durch Erweiterung der Einflußöffnungen in der Thür des Schwefelbrenners. Die Kammern saugen dann bei zu bedeutender Vergrößerung der Ausflußöffnung, also bei zu geringer Sperrung des Abzugsrohres Luft ein, während bei zu großer Erweiterung der Einflußöffnungen im Schwefelbrenner die Gase in Folge vermehrter Pressung aus undichten Stellen der Kammern ausströmen. Dies ist ganz besonders beim Oeffnen der Thür des Schwefelbrenners zum Einbringen der Beschickung wahrnehmbar. Beides muß dadurch vermieden werden, daß man die Größe der Ausflußöffnung der Gase in ein richtiges Verhältniß zur Größe der Einflußöffnung der Luft bringt. Man nimmt als Regel an, daß erstere zwei Drittheile der letzteren betragen soll. Bei dem von Schwarzenberg angewendeten Apparat ging die Arbeit gut von Statten, wenn die Ausflußöffnung der Gase 110 und die Einflußöffnung der Luft 165 Quadratcentimeter Flächeninhalt hatte. Für die Veränderungen, welche diese Größen in Folge von atmosphärischen Einflüssen erleiden müssen, lassen sich keine bestimmten Verhältnisse angeben; der Fabrikant muß sich vielmehr durch eigene Beobachtung und durch Uebung die nöthige Routine in dieser Beziehung erwerben. Indessen wird in gut geleiteten Fabriken zur Controle der Luftzuführung regelmäßig der Sauerstoffgehalt der aus dem Bleikammersystem entweichenden Gase bestimmt, worauf wir später zurückkommen werden.

2. Zusammensetzung der Röstgase, Zugkraft und nöthige Luftmengen bei der Verbrennung von Schwefelkies.

Auf den Zug üben die bei der Arbeit mit Kiesen eintretenden Verhältnisse keinen solchen Einfluß aus, durch welchen das bei der Besprechung des Betriebs mit Schwefel darüber Gesagte alterirt werden könnte, aber das Verhältniß der nöthigen Luftmenge zu der Schwefelmenge, welche zur Benutzung kommt, verändert sich sehr. Wir werden jetzt dieses Verhältniß für das Eisenbisulfuret oder den reinen Schwefelkies berechnen. Dieser Körper besteht aus:

1 At. Eisen	. . . .	$Fe = 56$	und
2 „ Schwefel	. . . .	$S_2 = 64$	
1 Mol. zweifach Schwefeleisen	.	$FeS_2 = 120.$	

Er enthält also in 100 Theilen:

$46^2/_3$ Theile Eisen und
$53^1/_3$ „ Schwefel.

Wenn auch bei der Verbrennung von dichtem Schwefelkies nicht immer alles Eisen bis zu Eisenoxyd (Fe_2O_3) oxydirt wird, indem sich zuweilen etwas Magneteisen (FeO, Fe_2O_3) bildet, so müssen wir doch in der Rechnung die vollständige Verwandlung des Eisens in Eisenoxyd als das normale Verhältniß voraussetzen, welches zu erstreben ist, um den Schwefel soviel als möglich zu benutzen. Demnach erfordern 2 Mol. oder 240 Theile Eisenbisulfuret: 3 At. oder 48 Theile Sauerstoff zur Oxydation des Eisens und weitere 8 At. oder 128 Theile Sauerstoff zur Verwandlung ihrer 4 At. oder 128 Theile Schwefel in schweflige Säure. Im Ganzen sind also 11 At. oder 156 Theile Sauerstoff zur Verbrennung nöthig. Außerdem müssen noch 4 At. oder 64 Theile Sauerstoff zur Verwandlung der gebildeten 4 Mol. oder 256 Theile schweflige Säure in Schwefelsäure zugeführt werden. Aus Vorstehendem berechnet sich:

1. daß auf je 1000 Theile Eisenbisulfuret

200	Theile	Sauerstoff	zur	Oxydation des Eisens,
$533^1/_3$	„	„	„	Bildung der schwefligen Säure und
$266^2/_3$	„	„	„	Verwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure,
zusammen 1000	Theile	Sauerstoff	nöthig sind, und	

2. daß auf je 1000 Theile Schwefel, welche in Form von Eisenbisulfuret verbraucht werden,

375	Theile	Sauerstoff	zur	Oxydation des Eisens,
1000	„	„	„	Bildung der schwefligen Säure und
500	„	„	„	Verwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure,
zusammen 1875	Theile	Sauerstoff	zugeführt werden müssen.	

Da nun 1 Liter Sauerstoff bei 0° Temperatur und 760 Millimeter Quecksilberdruck 1,4298 Gramm wiegt, so bilden bei dieser Temperatur und Spannung

375	Grm. Sauerst.	262,3 Lit.,	die in der Luft mit	986,7	Lit.	Stickst.	gemengt sind
1000	„ „	699,4	„ „ „ „ „ „	2631,1	„	„	„ „
500	„ „	349,7	„ „ „ „ „ „	1315,5	„	„	„ „
1875	Gm. Sauerst.	1311,4 Lit.,	die in der Luft mit	4933,3	Lit.	Stickst.	gemengt sind

Demgemäß müssen nach der Theorie für je 1000 Gramm Schwefel, welche man in Form von Eisenbisulfuret verbraucht, $1311,4 + 4933,3 = 6244,7$ Liter Luft von 0° Temperatur und 760 Millimeter Quecksilberdruck zugeführt werden.

Nun ist aber ein Ueberschuß von Sauerstoff anzuwenden, welcher nach der Meinung geschickter Schwefelsäurefabrikanten erheblich größer, als bei der Arbeit

mit Schwefel sein, und 6,4 Volumtheile auf je 93,6 Volumtheile des aus den Bleikammern abziehenden Stickstoffs, oder 6,4 Volumprocente vom Gemenge beider Gase in trocknem Zustande betragen soll. Bezeichnen wir nun das unbekannte Volum des überschüssigen Sauerstoffs, welcher auf je 1000 Gramm Schwefel, der in Form von Eisenbisulfuret verbraucht wird, einzuführen ist, mit x Liter, so beträgt das Volum des Stickstoffs, von welchem er begleitet ist, $\frac{79}{21}\,x$ Liter. Beide Gasmengen und die 4933,3 Liter Stickstoff, welche mit dem für die Verbrennung und Schwefelsäurebildung nöthigen Sauerstoff eingeführt werden, bilden zusammen das austretende Gasgemenge, dessen Volum also

$$4933{,}3 + x + \frac{79}{21}\,x = 4933{,}3 + \frac{100}{21}\,x$$

beträgt.

x soll aber $\frac{6{,}4}{100}$ dieses Volums betragen.

Wir haben also die Gleichung:

$$x = \frac{6{,}4}{100}\left(4933{,}3 + \frac{100}{21}\,x\right).$$

Daraus folgt:

$$x = 454{,}1.$$

Es sind demnach auf je 1000 Gramm oder 1 Kilogramm Schwefel, welche in Form von Eisenbisulfuret verbrannt werden, außer den oben nach der Theorie berechneten 6244,7 Litern Luft noch als Ueberschuß 454,1 Liter Sauerstoff nebst den zugehörigen

$$\frac{454{,}1\,.\,79}{21} = 1708{,}4 \text{ Stickstoff},$$

d. i. 2162,5 Liter Luft, also im Ganzen 8407,2 Liter Luft von 0° Temperatur und 760 Millimeter Quecksilberdruck einzuführen.

Nun fanden wir auf Seite 212, daß für je 1 Kilogramm freien Schwefels, welches verbrannt wird, 6199 Liter Luft von 0° Temperatur und 760 Millimeter Quecksilberdruck nöthig sind. Demnach erfordert eine gewisse Menge Schwefel, wenn sie in Form von Eisenbisulfuret verbrannt wird,

$$\frac{8407{,}2}{6199} = 1{,}356 \text{ mal}$$

so viel Luft als wenn man sie in freiem Zustande verbraucht.

Das vorstehende Verhältniß ändert sich für die Gasmengen, welche in die Bleikammern eintreten. Denn bei der Verbrennung von Eisenbisulfuret bleibt ein Theil des Sauerstoffs mit dem Eisen zurück, während bei der Verbrennung von Schwefel die gesammte Luftmenge in die Bleikammern gelangt und bei gleicher Temperatur und Spannung ihr Volum beibehält, weil Sauerstoff bei seiner Verbindung mit Schwefel zu schwefliger Säure sein Volum nicht ändert.

Die auf Seite 217 gefundenen 8407,2 Liter Luft, welche für je 1000 Gramm in Form von Eisenbisulfuret benutzten Schwefels in den Brenner einströmen, liefern folgende, auf 0° Temperatur und 760 Millimeter Quecksilberdruck berechnete Gasmengen in die Bleikammern, nämlich:

699,4	Liter	schweflige Säure, welche aus dem gleichen Volum Sauerstoff entstanden sind,
349,7	„	Sauerstoff, welche zur Verwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure nöthig sind, und
454,1	„	Sauerstoff als Ueberschuß, ferner
4933,3	„	Stickstoff, welche mit dem nach der Theorie nöthigen Sauerstoff einströmen und
1708,4	„	Stickstoff, welche mit dem überschüssigen Sauerstoff einströmen,

zusammen 8144,9 Liter, welche 699,4 Liter schweflige Säure,

349,7 + 454,1 = 803,8 „ Sauerstoff und

4933,3 + 1708,4 = 6641,7 „ Stickstoff enthalten.

Hiernach besteht ein Volumtheil des normalen Gasgemenges, welches in die Bleikammern einströmen soll, aus:

0,0859	Volumtheilen	schweflige Säure
0,0987	„	Sauerstoff
0,8154	„	Stickstoff
1,0000		

In vielen Fabriken beträgt die schweflige Säure erheblich weniger als 8,59 und sinkt sogar unter 6 Volumprocente des Gasgemenges herab. Es versteht sich von selbst, daß sich dann die Production für einen bestimmten Kammerraum entsprechend vermindert, wenn man die Schwefelsäurebildung nicht durch vermehrten Verbrauch von Salpetersäure beschleunigt.

Nach den auf Seite 207 mitgetheilten Gewichten der einzelnen Gase ergiebt sich für 1 Liter des vorstehenden Gemenges derselben bei 0° Temperatur und 760 Millimeter Quecksilberdruck das Gewicht von

$$0{,}0859 \,.\, 2{,}8731 + 0{,}0987 \,.\, 1{,}4298 + 0{,}8154 \,.\, 1{,}2562 = 1{,}4122 \text{ Gramm};$$

dagegen wiegt 1 Liter des Gasgemenges, welches bei der Verbrennung von freiem Schwefel in die Bleikammern geht, nach unserer auf Seite 209 mitgetheilten Berechnung 1,4547 Gramm. Das bei der Verbrennung von Eisenbisulfuret gewonnene Gasgemenge ist also unter gleichen Verhältnissen bedeutend leichter und giebt folglich eine stärkere Zugkraft als das bei Anwendung von freiem Schwefel gewonnene.

Da für je 1000 Gramm Schwefel, welcher in Form von Eisenbisulfuret benutzt wird, 8144,9 Liter, und für 1000 Gramm Schwefel, welcher in freiem Zustande verbrannt wird, nur 6199 Liter Gas, auf 0° Temperatur und 760 Millimeter Quecksilberdruck berechnet, in die Bleikammern gelangen, so liefert eine gewisse Menge Schwefel, wenn sie als Eisenbisulfuret verwendet wird,

$$\frac{8144,9}{6199} = 1,314 \text{ mal}$$

so viel Gas, als wenn man sie im freien Zustand verbraucht. Die Kenntniß dieses Verhältnisses genügt in einigen Fällen zur Vergleichung der Resultate beider Betriebsverfahren und es ist deshalb nicht nöthig, alle Berechnungen, welche bei der Besprechung der Arbeit mit Schwefel gegeben wurden, auch für Eisenbisulfuret auszuführen.

Zu dem Vorstehenden seien nun folgende Bemerkungen und Zusätze gemacht. Was die Grundlagen der Berechnung betrifft, so stimmen alle Praktiker im Wesentlichen mit Schwarzenberg darin überein, daß ein gewisser Ueberschuß von Luft über das theoretische Quantum in den Kammern erforderlich ist, um die Regeneration des Stickoxydes zu salpetriger Säure u. s. w. zu befördern und zu beschleunigen. Bode (Beiträge zur Theorie und Praxis, S. 15) nimmt bei Schwefelkies 6 Volumprocent freien Sauerstoffs in den am Ende des Systems abziehenden Kammergasen als ein Minimum an und giebt an, daß er bei 8 Proc. freien Sauerstoffs in den Austrittsgasen im Ausbringen ebenso gut, im Salpeterverbrauch eher noch etwas besser gearbeitet habe als bei 6 Volumprocent. Nach Hasenclever (Hofmann's Bericht I, S. 170) hat Gerstenhöfer schon vor Schwarzenberg, nämlich 1866, die theoretisch beste Zusammensetzung der Röstgase berechnet, aber allerdings nur privatim einigen Fabriken mitgetheilt. Seine Zahlen, die von den Schwarzenberg'schen nicht sehr abweichen, sind für Verbrennung von Schwefel:

10,65	Volumprocente	schweflige Säure,
10,35	„	Sauerstoff,
70,00	„	Stickstoff,

und für Röstung von Schwefelkies:

8,80	Volumprocent	schweflige Säure,
9,60	„	Sauerstoff,
81,60	„	Stickstoff.

Auch Scheurer-Kestner nimmt den Gehalt der austretenden Gase = 6 Volumprocent Sauerstoff an, was mit Gerstenhöfer's Rechnung übereinstimmt. Er hat übrigens bewiesen (s. u.), daß der Sauerstoffgehalt der Röstgase erheblich kleiner, als nach jener Berechnung ist, augenscheinlich durch Bildung von Schwefeltrioxyd.

Dem stehen freilich einige andere Ansichten gegenüber. Vogt z. B. behauptet (Dingl. Journ. CCX, S. 105), daß man nur 3 bis 4 Volumprocente Sauerstoff, keinesfalls über 5, im entweichenden Kammergase haben soll; über 5 Proc. Sauerstoff sei es schon „ganz schlechte Arbeit". Die Meinung der übrigen Praktiker stimmt aber mit diesem Urtheile durchaus nicht überein. Das andere Extrem findet sich in den Tennant'schen Fabriken, wo man die beste Arbeit, d. h. das größte Ausbringen an Schwefelsäure mit 10 Proc. Sauerstoff im Austrittsgase erreichen will, freilich bei etwas größerem Verbrauche von Salpeter, als wenn man bei 5 oder 6 Proc. Sauerstoff arbeitet (4 Proc. NO_3Na auf den chargirten Schwefel,

statt 3 Proc.). Benachbarte Fabriken, welche unter ganz ähnlichen Umständen ꝛc. mit demselben Pyrit arbeiten, lassen nur 5 oder 6 Proc. Sauerstoff zu.

Wenn es aber auch feststeht, daß „ein gewisser Sauerstoffüberschuß, trotzdem seine Gegenwart das Gasvolumen erhöht, dafür die Energie der Action in den Kammern erhöht“ (Bode), so steht es andererseits mindestens ebenso fest, daß ein zu großer Luftüberschuß das Ausbringen wesentlich verringert, und den Salpeterverbrauch ungemein steigert. Man erinnere sich z. B. an das über die ersten Versuche von Olivier und Perret mit Pyrit Gesagte (oben S. 162).

Die obere Grenze, bis zu der man mit dem Luftüberschuß gehen kann, ist noch nicht festgestellt, und man darf jedenfalls die Schwarzenberg'sche, oben der Reducirung für Schwefelkies zu Grunde gelegte Annahme von 6,4 Volumprocent Sauerstoff in den austretenden Kammergasen als für die Praxis sehr passend annehmen. Man dürfte demnach einen Gehalt der Röstgase von 8,59 Volumprocent an schwefliger Säure als normal annehmen (Bode kommt bei 6 Volumprocent Sauerstoff in den Austrittsgasen auf 8,93 schweflige Säure in den Röstgasen, aber als Maximum), wenn nicht folgende Betrachtungen dieses Resultat einigermaßen modificirten.

Bei der Röstung im Pyritofen bildet sich neben der schwefligen Säure noch stets Schwefelsäureanhydrid. Dieses Factum ist schon längst bekannt, und 1852 von Wöhler und Mahla, dann von Plattner (Die metallurgischen Röstprocesse, 1856) durch viele Versuche in der Weise erklärt worden, daß sehr viele Körper, zu denen unter anderen auch das Eisenoxyd gehört, das ja im Pyritofen in Menge vorhanden ist, die schweflige Säure dazu disponiren, sich mit dem Sauerstoff der Luft zu Schwefelsäureanhydrid zu vereinigen. Wie wir schon früher gesehen haben, und noch später sehen werden, kann diese Reaction, welche von fein vertheiltem Platin am stärksten ausgeübt wird, geradezu zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid benutzt werden. Eine andere naheliegende Erklärung ist die, daß sich im Pyritofen an kälteren Stellen Sulfate des Eisens bilden, welche an den heißeren Stellen sich wieder in Eisenoxyd und Anhydrid spalten. Diese Erklärung reicht aber nicht zu für Fortmann's Versuche (Dingl. Journ. CLXXXVII, 155; Wagner's Jahresb. f. 1868 (XIV), S. 167), wonach die Bildung der weißen Nebel von Anhydrid schon im ersten Moment der Entzündung der Kiese auftreten. Endlich erklärt Scheurer-Kestner (Bull. de la Soc. Chim. 1875, XXIII, 437) den Vorgang aus der längst bekannten Thatsache, daß Eisenoxyd durch successive Abgabe und Wiederaufnahme von Sauerstoff als oxydirender Körper wirken könne. Keine dieser Erklärungen wird recht zureichen, namentlich darum, weil es entschieden feststeht, daß selbst bei der Verbrennung von reinem Schwefel etwas Anhydrid entsteht (Fortmann a. a. O.).

Nach Fortmann's im kleinen Maßstabe angestellten Versuchen (a. a. O.) würde bei der Röstung von Schwefelkies sogar viel mehr Schwefeltrioxyd als Dioxyd entstehen, nämlich nach einem Versuche viermal so viel, nach einem anderen im Verhältnisse von 5:3. Bode (Dingl. Journ. CCXVIII, 325) spricht jedoch mit Recht (s. weiter unten) große Zweifel gegen die Gültigkeit der Fortmann'schen Versuche für den Röstproceß im Großen aus, wo die Bedingungen ganz

andere sind, und wo die Bildung einer so enormen Menge von Schwefelsäureanhydrid sich schon längst fühlbar gemacht haben würde.

Scheurer-Kestner (a. a. O.) findet bei directen Versuchen nur 2 bis 3 Procent der ganzen schwefligen Säure in Trioxyd verwandelt, aber allerdings ein noch größeres Deficit im Sauerstoffgehalt der Gase, als dieser Bildung entspricht, und auch durch die spätere Discussion zwischen Bode (a. a. O.) und Scheurer-Kestner (Dingl. Journ. CCXIX, 512) ist die Sache nicht weiter aufgeklärt worden. Am letzten Orte berechnet Scheurer-Kestner auf indirectem Wege aus dem Sauerstoffgehalt der Gase, daß der im Pyrit enthaltene Schwefel sich in folgender Weise vertheilt:

Als schweflige Säure im Röstgase	65,5
„ Schwefelsäure (anhydrid) dito	32,5
„ Ferrisulfat in den Abbränden	2,0
	100,0

aber er erklärt nicht, wie es kommt, daß man von der aus dem Sauerstoffdeficit berechneten Menge von SO_3 weniger als ein Zehntel wirklich in den Gasen vorfindet, und es scheint somit festzustehen, daß dieser Gegenstand noch näherer Untersuchung bedarf, und daß die eben erwähnte indirecte Berechnung der SO_3-Bildung aus dem Sauerstoffgehalt der Röstgase keinesfalls statthaft ist. Nach Bode's neuesten Bestimmungen (Dingl. Journ. CCXXV, 280) fand sich in drei verschiedenen Gasproben aus einem Etagenofen:

	a	b	c	
Sauerstoff	11,80	10,65	11,94	Volumprocent
Schweflige Säure	6,20	6,35	6,55	„
Stickstoff	82,00	83,00	81,55	„

Diesem Stickstoff entspricht an Sauerstoff in der atmosphärischen Luft:

21,73	22,00	21,60	Volumprocent

Wirklich zur Röstung sind aber gebraucht worden an Sauerstoff (Verbrennung zu Eisenoxyd vorausgesetzt) zur Bildung von

	a	b	c	
Schwefliger Säure	6,20	6,35	6,55	Volumprocent
Eisenoxyd	2,32	2,38	2,46	„
Direct gefunden als O . . .	11,80	10,65	11,94	„
Im Ganzen	20,32	19,38	20,95	„
Errechnet waren	21,73	22,00	21,60	„
Daher fehlen	1,41	2,62	0,65	Volumprocent

Sauerstoff, welche zur Bildung von Schwefelsäureanhydrid verwendet sein können.

Um die Frage von der Bildung des Schwefeltrioxydes beim Rösten von Pyrit durch exactere Methoden zu entscheiden, als früher angewendet worden waren, namentlich von Fortmann, stellte der Verfasser zusammen mit Salathe eine Reihe von Versuchen an (Deutsch. Chem. Ges.=Ber. X, 1824). Es stellte sich heraus, daß man das Schwefeltrioxyd nicht, wie Scheurer=Kestner es gethan hatte, durch Chlorbariumlösung auffangen und bestimmen konnte, weil auch chemisch reines Schwefeldioxyd mit Chlorbariumlösung bei Gegenwart von Sauerstoff oder atmosphärischer Luft sofort einen Niederschlag von Bariumsulfat giebt. Dagegen konnte man, wie durch Controlversuche festgestellt wurde, völlig genaue Resultate erhalten, wenn man die Gase durch titrirte, im Ueberschuß befindliche Jodlösung leitete, den nicht consumirten Theil der letzteren mit Natriumarsenit zurücktitrirte und in einem anderen Theil der Flüssigkeit die sämmtliche gebildete Schwefelsäure durch Fällen mit Chlorbarium bestimmte. Durch das Zurücktitriren erfuhr man die Quantität des verschluckten Schwefeldioxyds, durch Subtraction der entsprechenden Zahl von der Total=Schwefelsäure diejenige des Trioxydes. Es ergab sich in zwei Versuchen beim Rösten von feingepulvertem, spanischem, kupferhaltigem Pyrit mit 48,62 Proc. Schwefel, in einer Glasröhre im Luftstrom:

	I.	II.	
Schwefel erhalten als SO_2 . . .	88,02	88,78	Procent
„ „ „ SO_3 . . .	5,80	6,05	„
„ „ im Rückstand .	3,43	5,17	
„ Verlust	2,75		

Von dem Schwefel der Röstgase selbst waren vorhanden:

	I.	II.	
als SO_2	93,83	93,63	Procent
als SO_3	6,17	6,37	„

Zwei andere Versuche wurden in der Art angestellt, daß in dem Glasrohre noch 50 g von völlig ausgeglühten Röstrückständen desselben Pyrits in Stücken von Erbsengröße vorgelegt wurden. Man fand dann:

	III.	IV.	
Schwefel als SO_2	79,25	76,90	Procent
„ als SO_3	16,02	16,84	„
Rückstand und Verlust . .	4,73	6,26	„

Von dem Schwefel der Röstgase selbst waren vorhanden:

	III.	IV.	
als SO_2	83,18	82,00	Procent
als SO_3	16,82	18,00	„

Im Großen wird das Verhältniß nicht so günstig für die Bildung von Schwefelsäureanhydrid sein, als bei den letzten beiden Versuchen, weil dabei die

Röstgase durch verhältnißmäßig viel weniger glühendes Eisenoxyd als bei unseren Versuchen streichen.

Man hat die Bildung von SO_3 auch indirect durch die Behauptung erweisen wollen, daß bei feuchtem Wetter stets ein geringeres Ausbringen an Schwefelsäure in den Kammern stattfinde, weil nämlich dann schon in den Pyritöfen oder gleich dahinter in den Zügen das SO_3 durch Beihülfe der Feuchtigkeit in SO_4H_2 übergehe und letzteres sich condensire, ehe es in die Kammern gelangen könne. Ich kann aber die zu Grunde liegende Annahme, das Minderausbringen bei feuchtem Wetter, von praktischer Seite nicht bestätigt finden (vergl. oben S. 162).

Jedenfalls ist das Factum der Anhydridbildung von keiner Seite bestritten, wenn auch über das Quantum noch keine Uebereinstimmung erzielt ist, und dies muß auch den Gehalt der Röstgase an schwefliger Säure beeinflussen, und zwar im reducirenden Sinne, insofern als erstens die schon in Schwefeltrioxyd umgewandelte schweflige Säure durch die Analyse nicht mehr nachgewiesen wird, und als zweitens der zur Bildung des ersteren überschüssig nothwendige Sauerstoff nebst dem ihm entsprechenden Stickstoffe das Gas verdünnt. Quantitativ kann man dem aber noch nicht Rechnung tragen, weil genaue Daten fehlen. Dagegen sind die Abweichungen in der Quantität des Sauerstoffs von der berechneten Menge sehr bedeutend, wie Scheurer-Kestner (a. a. O.) aus seinen eigenen und aus Büchner's Analysen (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. VII, 1665) nachgewiesen hat und was von Bode, wie eben erwähnt, gleichfalls gefunden worden ist.

Eine andere, ebenfalls nicht quantitativ verfolgbare Quelle von Verdünnung der Röstgase liegt darin, daß im Röstrückstande nicht reines Eisenoxyd, sondern zum Theil Sulfate des Eisens bleiben. Seien diese nun Ferrosulfat, $FeSO_4$, oder Ferrisulfat, $Fe_2(SO_4)_3$, so werden sie immer mehr Sauerstoff zurückhalten als Eisenoxyd, Fe_2O_3, und daher muß sich der diesem überschüssigen Sauerstoff entsprechende Stickstoff in den Röstgasen vorfinden.

Auf der anderen Seite wird freilich etwas Stickstoff von der berechneten Menge in Abrechnung kommen müssen, wenn im Röstrückstande Eisenmonosulfuret FeS, vorhanden ist, und werden die Gase im Verhältniß dann reicher sein, was freilich höchst wenig betragen wird.

Schließlich muß man auch in den Fabriken, welche mit Salpetermischungen gleich hinter den Brennern arbeiten, die dadurch entstehende Verdünnung der Röstgase in Betracht ziehen. Die berechnete Dampfdichte der Salpetersäure ist nach Gmelin-Kraut = 2,17823, und der Einfachheit wegen wollen wir nur diese in Rechnung ziehen, da die Salpetersäure jedenfalls bei weitem den größten Theil der aus der Salpetermischung abgegebenen Gase ausmacht. Sie weicht also nur unbedeutend von derjenigen der schwefligen Säure ab, nämlich 2,21126, und wir werden bei den kleinen Mengen, um die es sich handelt, keinen merklichen Fehler begehen, wenn wir beide gleichsetzen. Nun verbraucht man bei normalem Betrieb, und bei Anwendung eines Salpetergas-Aufhalters, sicher nicht über fünf Procent von dem verbrannten Schwefel an Salpeter, was 3,7 Procent an Salpetersäurehydrat (NHO_3) entspricht, und auf die schweflige Säure gerade die

Hälfte = 1,85 Proc. ausmacht. Es wird also auf eine Gasmischung, welche ohne die Salpetersäure 8,59 Volumprocent SO_2 enthält, noch $\frac{1,85 \times 8,59}{100}$ Salpetersäuredampf kommen, was ihr Volum nur auf 100,1589 bringen und den Procentgehalt der schwefligen Säure in dem Gesammtvolum auf 8,576 vermindern würde: eine minimale gar nicht durch die Analyse wahrzunehmende Größe. Selbst wenn man die Salpetersäure nicht als solche, sondern theilweise als NO_2 oder N_2O_3 in den Röstgasen enthalten annimmt, hat sie noch keinen merklichen Einfluß auf die Analysen; und selbst dann nicht, wenn man die Gasprobe an einer Stelle entnimmt, wo die vom Gay-Lussac-Thurm herkommende „Nitrose" ebenfalls schon in den Kreislauf übergegangen ist.

Immerhin stimmen fast alle genannten Umstände dahin überein, daß sie den Gehalt der Röstgase an schwefliger Säure etwas vermindern, und man muß daher die von Schwarzenberg dafür angeführten Zahlen, nämlich

11,23 Volumprocent bei Verbrennung von Schwefel,
8,59 „ „ „ „ Schwefelkies

als Maximalzahlen ansehen, denen man in der Praxis nur nahe kommen, welche man aber wohl kaum je genau erreichen wird, und welche man nie überschreiten sollte, um dem Kammerproceß nicht zu schaden.

Wenn man die schweflige Säure in den Röstgasen bestimmt, so drückt dies den Charakter der Röstung schon hinreichend aus, da der Sauerstoffgehalt des Gases nothwendigerweise im umgekehrten Verhältniß zu der schwefligen Säure stehen muß, obwohl nicht genau, da hier die Anhydridbildung ins Spiel kommt. In der Praxis findet man meist 11 bis 13 Procent Sauerstoff in guten Röstgasen.

Die unzähligen praktischen Beobachtungen, welche in den letzten Jahren über den Gehalt der Röstgase in den chemischen Fabriken angestellt worden sind, haben ergeben, daß man bei sehr günstigen Pyritsorten sich obigen Maximalziffern sehr nähern kann, während bei anderen schwerer brennenden oder ungünstige Metallsulfurete enthaltenden Sorten man nur auf 7 bis $7^1/_2$ Proc. SO_2 im Röstgase kommt (vergl. z. B. Büchner, Dingl. Journ. CCXV, 557). Natürlich wird man, bei der Schwierigkeit, die Gasentwickelung völlig gleichmäßig zu halten, bei verschiedenen im Laufe eines Tages gemachten Beobachtungen manchmal mehr, manchmal weniger als die obigen Zahlen erhalten (z. B. Scheurer-Kestner, in Dingl. Journ. CCXIX, 517, an einem Tage: 6,5 — 6,5 — 6,0 — 8,0 — 9,0 — 8,7), und die letzteren gelten nur für die Durchschnittsprocentigkeit der Röstgase. Als Minimalziffer, unter welche die Gase bei wirklichem Pyrit sicher nie kommen sollten, kann man wohl 6, als gewöhnliche Durchschnittsziffer 7 bis 8 Volumprocent schweflige Säure annehmen. Findet man weniger, so beschränkt man den Zug, findet man mehr, so läßt man mehr Luft zu.

Alle obigen Berechnungen beziehen sich auf eigentlichen Schwefelkies, d. h. solchen, welcher nur wenige Procente von anderen Metallsulfureten enthält. Wenn man die letzteren allein rösten muß, also z. B. als Vorbereitung zur metallurgischen

Verwerthung, so kann man nur ärmere Gase erzielen, theils weil mehr Sulfate im Rückstand bleiben, für welche entsprechender Stickstoff in die Gase eingeht, theils weil man sie überhaupt mit mehr Ueberschuß an Luft rösten muß.

Nach Bode (Gloverthurm S. 88) geben z. B. zu Oker arme Erze mit 27 Procent Schwefel, wovon aber nur 22 Procent an Eisen gebunden, der Rest in Zinkblende und Bariumsulfat vorhanden ist, Röstgase mit 5 Volumprocent SO_2. Bleistein giebt Gase mit 5 bis $5^1/_2$ Volumprocent; Kupferrohstein mit 34 Proc. Cu, 28 Proc. Fe und 28 Proc. S : $5^1/_2$ Volumproc. SO_2.

Nach Wunderlich (Zeitschr. f. d. chem. Großgewerbe I, 74 u. Bräuning, Preuß. Zeitschr. f. Berg= rc. Wesen 1877, 140) enthalten die Röstgase zu Oker 5 bis 7 Volumprocente SO_2; die Temperatur derselben beträgt bei schwefelreichen Erzen über 360°, bei schwefelärmeren etwa 230°.

Die quantitative Bestimmung der schwefligen Säure in den Röstgasen

ist durch den von F. Reich in Freiburg construirten Apparat zu einer höchst einfachen Arbeit geworden, welche in wenigen Minuten auszuführen ist. Derselbe ist von dem Erfinder in seiner 1858 erschienenen Schrift: „Die bisherigen Versuche zur Beseitigung des schädlichen Einflusses des Hüttenrauchs“ in folgender Weise beschrieben worden.

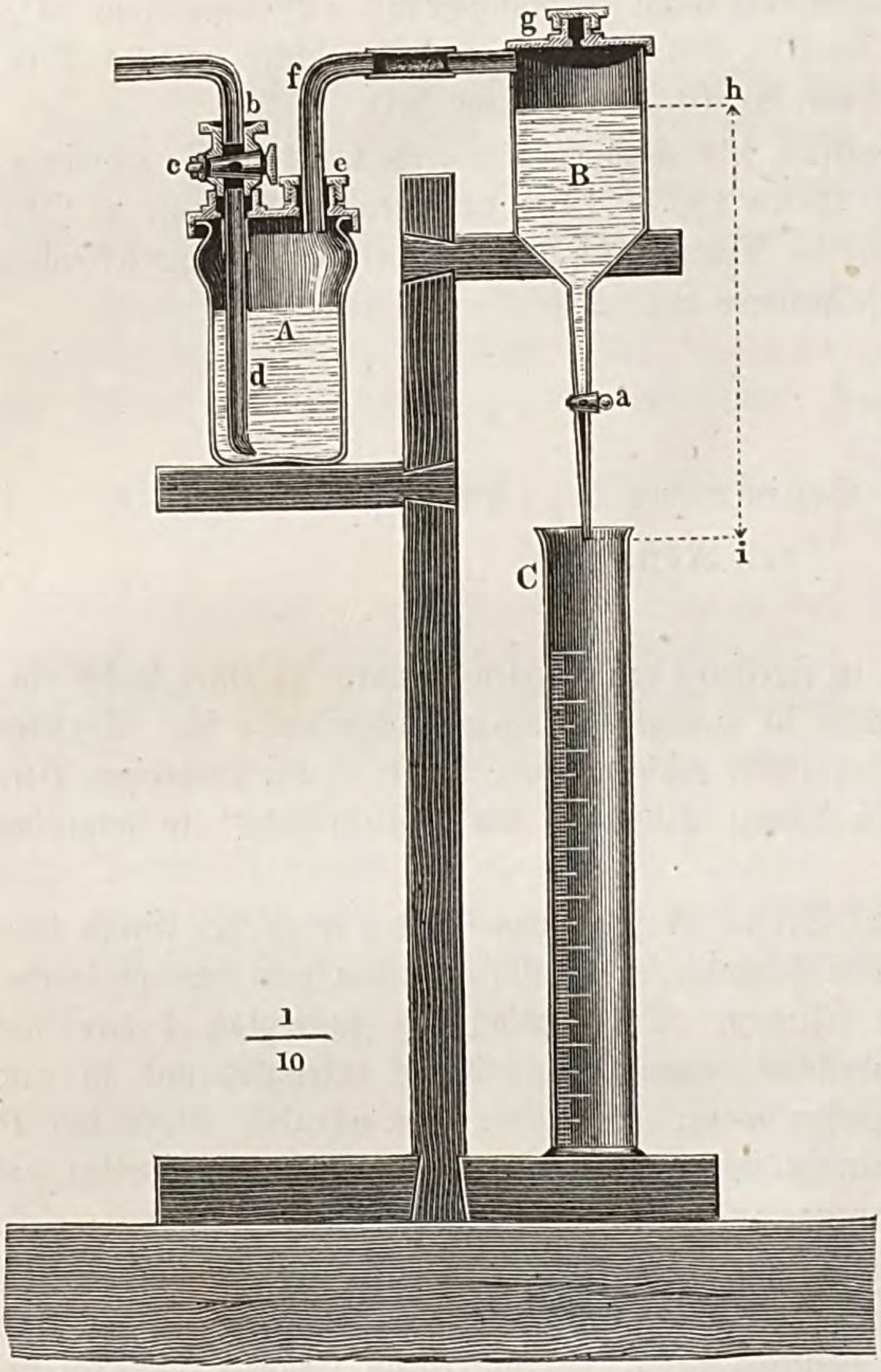
„Der durch Fig. 99 (a.f.S.) im Maßstab von $^1/_{10}$ der wirklichen Größe dargestellte Apparat besteht aus drei Haupttheilen, die sich auf einem leicht transportabeln, hölzernen Gestelle vereinigt befinden. Ein gewöhnliches Zuckerglas *A* dient als Absorptionsgefäß; ein cylindrisches, unten trichterförmig verengtes und in eine längere enge, mit einem Hahne *a* versehene Röhre ausgehendes Blechgefäß *B* dient als Aspirator, und ein gläserner Meßcylinder *C* erlaubt unmittelbar die aus *B* ausgelaufene Wassermenge zu messen.

Das Glasgefäß *A* ist durch einen Blechdeckel wasserdicht geschlossen. In dem letztern befinden sich zwei Oeffnungen. Durch die erste Oeffnung geht eine oben rechtwinklig gebogene Messingröhre *b*, die mit einem Hahne *c* versehen ist, dessen Durchbohrungen gestatten, daß man beliebig Communicationen zwischen dem Inneren des Gefäßes und der äußeren Luft, oder der äußeren Mündung der Röhre herstellen oder auch das Innere des Gefäßes ganz abschließen kann. — In dem unteren Theil der Messingröhre ist ein Glasrohr *d* luftdicht eingekittet, das bis fast auf den Boden des Gefäßes reicht, unten aber zu einer feinen Spitze ausgezogen und etwas umgebogen ist. — Die zweite mit einer cylindrischen Hülse versehene Oeffnung *e* nimmt einen Kork auf, durch welchen eine kurze, oben rechtwinklig gebogene Glasröhre hindurchgeht. Es ist zweckmäßig, dieses so einzurichten, daß der Kork leicht eingesetzt und herausgenommen werden kann und erst durch eine mit einer Mutterschraube versehene Hülse luftdicht aufgedrückt wird, weil dieser Kork bei jedem Versuche herauszunehmen ist und

deshalb bald unbrauchbar wird, wenn man ihn selbst luftdicht in die Oeffnung einpassen muß.

Das Blechgefäß *B* hat eine seitlich geöffnete Röhre, welche mittelst eines Kautschukröhrchens luftdicht mit der Röhre *f* verbunden wird. In der oberen Wand befindet sich eine Hülse *g*, die durch einen Kork und wiederum am besten mit einer Mutterschraube luftdicht verschlossen werden kann.

Fig. 99.



Soll in irgend einem Gasgemenge die schweflige Säure bestimmt werden, so führt man ein Glas- oder anderes Rohr hinein und verbindet dasselbe durch ein Kautschukrohr mit der Röhre *b* luftdicht. Daß diese Verbindung wirklich keine Luft von außen einlasse, darauf muß man besonders sorgfältig achten, da man kein Mittel hat, einen etwaigen Fehler durch den Apparat selbst zu entdecken. — Durch die geöffnete Hülse *e* füllt man das Gefäß *A* bis $^2/_3$ oder $^3/_4$ mit Wasser, und durch *g* das Gefäß *B* ziemlich voll. Von der bekannten, nach Mohr's Vorschrift titrirten, Jodlösung, die in 1 Liter 1,27 g in Jodkalium gelöstes Jod enthält, wird dem Wasser in *A* eine kleine, beliebige Menge zugesetzt und etwas Stärkelösung zugefügt, wodurch sich das Wasser intensiv blau färbt. Nachdem man alle Oeffnungen gut verschlossen, auch den Hahn *c* so gestellt hat, daß keine Luft durch denselben nach *A* eindringen kann, öffnet man den Hahn *a*, wodurch Wasser ausläuft, die Luft in *B* und *A* aber verdünnt wird, bis ihr Druck so weit unter den der atmosphärischen Luft herabgebracht ist, daß die in *B* vorhandene Wassersäule getragen wird; dann hört das Wasser zu fließen auf. Es ist sehr wichtig, sich durch diesen Versuch zu überzeugen, daß Alles luftdicht schließt, denn wenn irgendwo Luft nach *A* oder *B* von außen eindringen könnte, so würde das Ausfließen des Wassers nicht aufhören.

Hat man sich von dem guten Verschlusse des Apparates überzeugt oder diesen wo nöthig hergestellt, so schließt man den Hahn *a*, stellt den Hahn *c* so, daß eine Communication zwischen *b* und *d* entsteht, und öffnet *a* so weit, daß das Wasser nur langsam ausfließt, und das Gasgemenge, welches untersucht werden soll, in einzelnen Blasen durch *d* eintritt und durch das gefärbte Wasser emporsteigt. Sobald die beigemengte schweflige Säure in das Wasser gelangt, verwandelt sie das freie Jod in Jodwasserstoffsäure, und nach einiger Zeit wird die Flüssigkeit entfärbt, was zuletzt sehr schnell vor sich geht und sehr genau beobachtet werden kann. Man verschließt, so wie die Entfärbung eintritt, den Hahn *a*. Durch diese vorläufige Operation erreicht man eine Füllung der ganzen Zuleitungsröhre mit dem zu untersuchenden Gas, so daß man bei dem nachherigen Meßversuche keine fremde Beimischung desselben zu fürchten hat.

Man öffnet bei *e* und giebt ein gemessenes Volumen Jodlösung in das Gefäß *A*, wodurch selbstverständlich wieder eine blaue Färbung eintritt. Es seien *n* Cubikcentimeter. — Nach dem Verschlusse bei *e* öffnet man vorsichtig *a* und läßt so viel Wasser ausfließen, bis die Flüssigkeit in der Röhre *d*, die daselbst beim Oeffnen von *e* wieder zum Niveau der äußeren gestiegen war, bis an die Spitze der Röhre herabgedrückt wird, um erst das in *A* enthaltene Gas wieder bis zu dem Grade zu verdünnen, bei dem man nachher beobachtet; dann schließt man schnell *a*, gießt alles bisher ausgelaufene Wasser weg und stellt das leere Meßgefäß *C* unter. Hierauf öffnet man *a* und saugt langsam durch das ausfließende Wasser so lange Gas durch *A*, bis wieder Entfärbung eintritt, worauf man den Hahn *a* schließt und das Volumen des ausgelaufenen Wassers in dem Meßcylinder abliest. Es seien *m* Cubikcentimeter.

Die Besorgniß, daß schweflige Säure unabsorbirt fortgehen könnte, fand ich nicht bestätigt, wenigstens ist es gewiß so wenig, daß es bei diesen Versuchen nicht in Betracht kommt.

Will man einen ferneren neuen Versuch machen, so kann man ohne weitere Aenderung wieder eine Menge frische Jodlösung eingeben und sogleich wieder beginnen. Hat man das aber einige Mal wiederholt, so bemerkt man, daß die entfärbte Flüssigkeit in *A* sich nach einiger Zeit von selbst wieder blau färbt, weil alsdann ihr Gehalt an Jodwasserstoffsäure so groß geworden ist, daß diese sich beim Stehen von selbst zersetzt und Jod frei werden läßt. Man muß dann die Flüssigkeit von *A* ausgießen und dieses mit frischem Wasser, dem man etwas Stärke zugesetzt hat, füllen.

Ein solcher Versuch kann, wenn die zu untersuchende Luft reich an schwefliger Säure ist, in sehr kurzer Zeit beendigt sein.

Zur Berechnung dient Folgendes:

Die *n* Cubikcentimeter Jodlösung zeigen durch ihre Entfärbung

$$0{,}00032 \,.\, n \text{ Gramm} = 0{,}32 \,.\, n \text{ Milligramm}$$

schweflige Säure an. — Diese haben bei 28 Pariser Zoll = 336 Par. Linien Barometerstand und 0^0 Temperatur ein Volumen von $0{,}1104 \,.\, n$ Cubikcentimeter. Ist der Barometerstand *b* Pariser Linien und die Temperatur t^0 C., die Wasser-

höhe hi beim Schlusse des Versuches aber $= h$ Par. Linien, so ist das Volumen von 0,00032 . n Gramm schwefliger Säure

$$0{,}1104 \,.\, n \,.\, \frac{336}{b - \frac{h}{13{,}6}} \cdot (1 + 0{,}003665 \,.\, t) \text{ Cubikcentimeter.}$$

Da das ausgelaufene Wasser, also auch das durch A gesaugte Gas, m Cubikcentimeter beträgt, so war das Volumen des ausgesaugten Gasgemenges vor der Absorption der darin enthaltenen schwefligen Säure

$$m + 0{,}1104 \,.\, n \,.\, \frac{336}{b - \frac{h}{13{,}6}} \cdot (1 + 0{,}003665 \,.\, t) \text{ Cubikcentimeter}$$

und der Volumen-Procentgehalt dieses Gasgemenges an schwefliger Säure

$$\frac{100 \cdot 0{,}1104 \cdot n \cdot \frac{336}{b - \frac{h}{13{,}6}} (1 + 0{,}003665 \,.\, t)}{m + 0{,}1104 \cdot n \cdot \frac{336}{b - \frac{h}{13{,}6}} (1 + 0{,}003665 \,.\, t)}$$

In den meisten Fällen wird die Correction wegen des Barometer- und Thermometerstandes nicht erforderlich sein, und die Formel ist dann höchst einfach

$$\frac{11{,}04 \,.\, n}{m + 0{,}1104 \,.\, n} \text{ Volumprocente}$$

schwefliger Säure. Ist der Gehalt des Gasgemenges an schwefliger Säure sehr gering, also m sehr groß im Verhältniß zu n, so kann man auch

$$\frac{11{,}04 \,.\, n}{m} \text{ setzen.“}$$

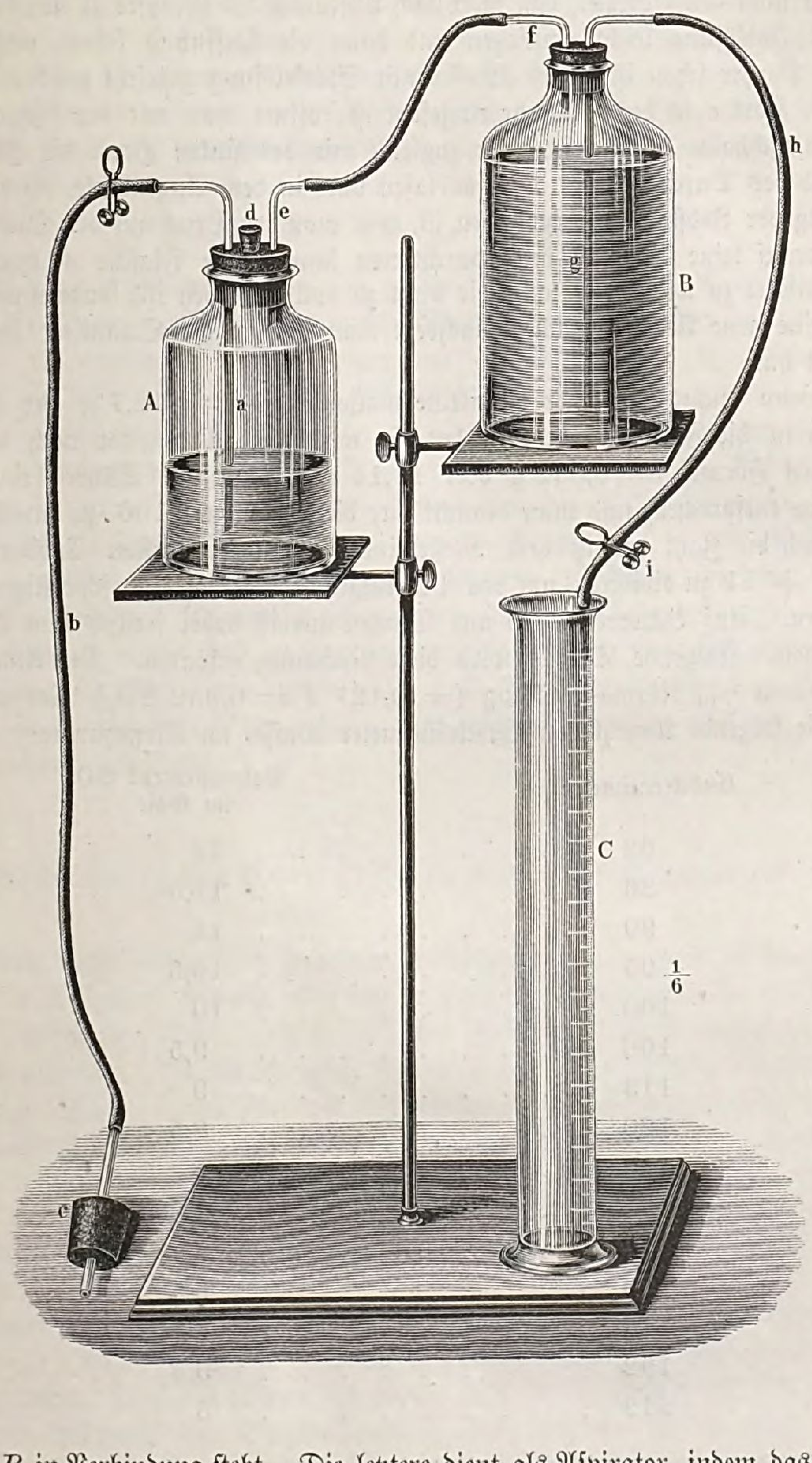
Wir bemerken, daß nach neueren Untersuchungen 0,00032 Gramm schweflige Säure bei 0^0 Temperatur und 760 Millimeter Barometerstand ein Volum von 0,1114 Cubikcentimetern einnehmen, wonach eine kleine Correction der Formeln erforderlich wird.

Statt des beschriebenen Zuckerglases mit Blechdeckel, Messinghahn ꝛc. nimmt man viel besser eine sowohl billigere als dauerhaftere Zusammenstellung aus Glasflaschen, Glasröhren und Kautschukkorken, wie sie in folgender Figur veranschaulicht ist.

A ist eine weithalsige Flasche von etwa 1 Liter Inhalt, mit dreifach durchbohrtem Kautschukpfropf. Durch die eine Bohrung geht das Glasrohr a, das vermittelst des Kautschukschlauches b zur Verbindung mit der Gasquelle dient. In irgend eine passende Stelle des Gasrohres ist nämlich ein Loch gebohrt, in welches der Kautschukpfropf c genau paßt. Die zweite etwas weitere Durchbohrung ist

mit dem kleinen Pfropf *d* verschlossen. Durch die dritte Bohrung geht das Knierohr *e*, welches mit dem entsprechenden Rohre *f* der etwa 2 bis 3 Liter haltenden

Fig. 100.



Flasche *B* in Verbindung steht. Die letztere dient als Aspirator, indem das bis zu ihrem Boden reichende Glasrohr *g* sich in einen Kautschukschlauch *h* fortsetzt, der

unten durch den Quetschhahn *i* abgeschlossen ist, und einmal gefüllt als Heber dient. Der Meßcylinder *C* ist am bequemsten ein 250-Cubikcentimter-Cylinder.

Man operirt ganz ebenso, wie mit dem eigentlichen Reich'schen Apparate; nur hat man den Vortheil, daß man nach Oeffnung des Pfropfes *d* eine bestimmte Menge Jodlösung leicht einfließen und dann die Oeffnung sofort verschließen kann. Vorher schon ist etwas Wasser mit Stärkelösung zugesetzt worden. Wenn nun der Kork *c* in das Gasrohr eingesetzt ist, öffnet man mit der rechten Hand den Quetschhahn *i*, und schwenkt zugleich mit der linken Hand die Flasche *A* während des Durchströmens der Gasblasen um; in dem Augenblicke, wo die blaue Färbung der Jodstärke verschwunden ist, hebt man den Druck auf den Quetschhahn auf, worauf keine Gasblase mehr durchtreten kann. Die Flasche *A* braucht gar nicht entleert zu werden, so lange sie nicht zu voll geworden ist, sondern man kann sofort eine neue Analyse machen, nachdem man eine frische Quantität Jodlösung zugesetzt hat.

Wenn man von einer Zehntelnormaljodlösung (= 12,7 g pro Liter) je 10 ccm in die Flasche *A* gegeben hat, so wird diese Quantität nach der oben gegebenen Formel = 0,032 g oder 11,14 ccm schweflige Säure bei 0° und 760 mm entsprechen, und man braucht nur diese Zahl mit 100 zu multipliciren und durch die Zahl der in dem Meßcylinder *C* angesammelten Cubikcentimeter Wasser + 11 zu dividiren, um den Procentgehalt des Gases an schwefliger Säure zu finden. Auf Barometerstand und Temperatur ist dabei freilich keine Rücksicht genommen. Folgende Tabelle wird diese Rechnung ersparen. Bei Anwendung von 10 ccm $^1/_{10}$ Normaljodlösung (= 0,127 J = 0,032 SO_2) wird angezeigt durch die folgende Anzahl von Cubikcentimeter Wasser im Meßcylinder:

Cubikcentimeter	Volumprocent SO_2 im Gase
82	12
86	11,5
90	11
95	10,5
100	10
106	9,5
113	9
120	8,5
128	8
138	7,5
148	7
160	6,5
175	6
192	5,5
212	5

Selbst wenn man das zur Untersuchung dienende Gas an einem Punkte entnimmt, wo es schon mit Salpetergasen gemischt ist, wird dies noch keinen für prak-

tische Zwecke wesentlichen Einfluß auf die Analyse ausüben. Wir haben schon oben gesehen, daß im gewöhnlichen Betrieb für 100 Theile schweflige Säure nur 1,85 NHO_3 oder deren Aequivalent als N_2O_3 oder NO_2 in den Gasen vorhanden ist. Bekanntlich wirkt in so verdünnten wässerigen Lösungen, wie sie hier in Betracht kommen, die Salpetersäure fast gar nicht oxydirend auf die schweflige Säure ein, mehr schon die salpetrige und Untersalpetersäure; wenn wir aber auch annehmen wollen, es entstände nur Untersalpetersäure (eine entschieden viel zu weit gegriffene Annahme), so könnte dadurch höchstens ihr Aequivalent an schwefliger Säure oxydirt werden, nach der Formel

$$NO_2 + H_2O + SO_2 = SO_4H_2 + NO.$$

46 NO_2 oxydiren also 64 SO_2 oder 1,35 NO_2 (das Aequivalent von 1,85 NHO_3) nur 1,88 SO_2; in anderen Worten, im schlimmsten (in der Praxis aber nie vorkommenden) Falle können von je 100 Theilen schweflige Säure 1,88 Theile durch die mitgerissenen Stickstoffsäuren, statt durch das Jod, oxydirt werden. Selbst dieser Maximalfehler würde z. B. bei 10 Volumprocenten nur 0,188 zu wenig ergeben; aber dies ist sicher viel zu hoch gerechnet. Bei salpetriger Säure z. B. würde der Betrag des Fehlers nur die Hälfte betragen. Etwas größer wird der Fehler natürlich, wenn man die Gasprobe nicht, wie es am besten ist, vor dem Eintritt in den Gloverthurm, sondern erst später entnimmt, wo die salpetrigen Gase aus der nitrosen Thurmsäure ihm schon beigemengt sind. Wenn man freilich mit einem Gase zu thun hat, welches nur sehr wenig schweflige Säure und daneben Stickstoffsäuren enthält (also z. B. Austrittsgase aus dem Kammersystem), so ist die Reich'sche Probe nicht mehr anwendbar, weil sich Jodstärke immer wieder zurückbildet.

Bestimmung des Sauerstoffs in Röst- und Kammergasen.

Diese Bestimmung wird zwar nur ausnahmsweise, neuerdings häufiger als früher, in Röstgasen gemacht, aber um so häufiger in dem aus dem Bleikammersystem austretenden Gase, und sie soll des Zusammenhanges wegen gleich hier beschrieben werden. Natürlich muß ein in Fabriken regelmäßig anzuwendendes Verfahren leicht, in kurzer Zeit und mit wenigem Apparate auszuführen sein, und die eudiometrische Methode von Bunsen ist daher für diesen Fall kaum anwendbar. Sie ist freilich auch kaum nothwendig, da man für den Sauerstoff eine ganze Anzahl von Absorptionsmitteln, und zugleich an der Winkler'schen Gasbürette und ähnlichen Instrumenten Apparate von handlicher Form und für die Technik hinreichender Genauigkeit besitzt.

Unter den Absorptionsmitteln für Sauerstoff ist eines der ältesten der Phosphor, welcher jedoch zu langsam wirkt und deshalb neuerdings wenig angewendet wird. P. Hart (Chemical News XIX, 253) giebt specielle Anweisung für seinen Gebrauch. L. Vogt (Journ. f. prakt. Chemie VII, S. 358; Dingl. Journ. CCX, S. 103; Wagner's Jahresber. f. 1873, XXIII, S. 243) benutzt Eisenoxydulhydrat in folgender Weise: Das durch Absorptionsapparate mit

Kaliumbichromatlösung und Kalilauge von schwefliger Säure und Stickstoffsäuren gereinigte Gas wird in einem Absorptionsgefäße von bestimmtem Volumen aufgefangen, dann eine angesäuerte Lösung von Eisenoxydulammon und darauf hinreichend Ammoniakflüssigkeit eingelassen, um alles $Fe(OH)_2$ niederzuschlagen. Die Absorption des Sauerstoffs wird nun durch Schütteln unterstützt; es dauert aber immerhin längere Zeit (bei atmosphärischer Luft einen ganzen Tag) und erfordert einen großen Ueberschuß an Eisenoxydul, um die Absorption vollständig zu machen. Man bestimmt das Maß der Absorption entweder, indem man das verschwundene Luftvolum mißt, oder indem man das nicht oxydirte Eisenoxydul durch Chamäleon bestimmt.

Ein schon bedeutend bequemeres Verfahren ist das von Scheurer-Kestner, leider aber nicht hinreichend genau (Compt. rend. LXVIII, S. 608; Wagner's Jahresbericht f. 1869, XV, S. 806; Wurtz, Dict. d. Chim. III, p. 154). Es beruht nämlich nach dem Vorschlage von Priestley (Scheurer-Kestner nennt nur Payen) darauf, daß in einem sauerstoffhaltigen Gasgemische das Stickoxyd sich zu Untersalpetersäure NO_2 oxydire, welche dann in dem Sperrwasser sich zu gleichen Theilen als N_2O_3 und N_2O_5 oder vielmehr deren Hydrate auflöst. Er dividirt also die Zahl der verschwundenen Cubikcentimeter durch 3, um den Sauerstoff zu finden, da 2 Vol. $NO + 1$ Vol. $O = NO_2$. Scheurer-Kestner sammelt das Gas in Kautschukbirnen mit Hahn, welche öfters gefüllt und durch Zusammendrücken geleert werden, bis man annehmen kann, es rein zu haben. Das Stickoxyd wird mit Kupferfeile und Salpetersäure bereitet, in einem graduirten Rohre über Wasser aufgefangen und das Volumen abgelesen, in derselben Wanne wird etwas von dem zu untersuchenden Gase in ein anderes graduirtes Rohr eingeführt, abgelesen, hinreichend Stickoxyd aus dem anderen Rohre eingelassen, und nach einigen Minuten die Volumverminderung in der zweiten Röhre abgelesen. Freilich wird dabei nicht berücksichtigt, daß, wie schon längst bekannt (s. unten bei der Theorie des Bleikammerprocesses), Sauerstoff mit NO nicht nur NO_2, sondern auch N_2O_3 bildet, daher die einfache Proportion 1 : 3 nicht das Volumverhältniß der Absorption ausdrückt.

Ammoniakalisches Kupferchlorür wird angewendet in dem Apparat von Orsat (patentirt 1873; verbessert von Aron, Dingl. Journ. CCXVII, S. 220 und Anderen), welcher es zugleich gestattet, die schweflige Säure zur selben Zeit zu bestimmen. Der Apparat ist von Aron a. a. O. ausführlich beschrieben und sein Gebrauch genau erläutert worden; er ist zwar ziemlich kostspielig und kann dabei doch keine vollkommen genauen Resultate geben, ist aber allerdings so bequem in der Handhabung, daß er in vielen Fabriken schon zur Sauerstoffbestimmung eingeführt worden ist. Er wird von Salleron in Paris, von Rohrbeck, Luhme und Comp. in Berlin und von anderen Apparatenhandlungen geliefert. Meistens wird die Winkler'sche Gasbürette vorgezogen werden, welche viel leichter transportabel und viel billiger, auch viel genauer im Arbeiten ist.

Das beste Absorptionsmittel für Sauerstoff bleibt immer die alkalische Lösung von Pyrogallussäure, welche schon 1820 von Chevreul dazu vorgeschlagen, aber erst beinahe 20 Jahre später von Liebig praktisch angewendet worden ist. Zwar hat Calvert behauptet (Proceedings Manchester Lit. and Phil. Society 1863, 184), das bei der Einwirkung von Kalium-Pyrogallat auf Sauerstoff Kohlen-

oxyd entstehe, also dieses Reagens kein zuverlässiges sei; aber er experimentirte mit reinem Sauerstoff, während Poleck gefunden hat (Zeitschr. f. analyt. Chemie 1869, S. 451), daß diese CO-Bildung bei Gasgemischen mit circa 20 Volumprocenten Sauerstoff nicht eintritt. Man kann diese Methode mit der Winkler'schen Gasbürette oder dem Orsat'schen Apparate ausführen, oder auch mit dem von Max Liebig construirten Apparate (Dingl. Journ. CCVII, S. 37; Wagner's Jahresber. f. 1873, XIX, 239), welcher ein außerordentlich rasches Arbeiten (eine Bestimmung in drei Minuten) ermöglicht. Der Apparat (welcher von Dr. Geißler in Bonn angefertigt wird) läßt sich bei Anwendung anderer Absorptionsmittel auch für andere Gase benutzen, z. B. mit Kalilauge gefüllt für Kohlensäure. Er arbeitet schneller als die Winkler'sche Gasbürette, erlaubt aber nicht, wie diese, eine vollständige Analyse eines Gases mit derselben Probe anzustellen. Für diesen Zweck hat allerdings Liebig einen zweiten Apparat erdacht, in Bezug auf welchen jedoch auf die Quelle (Dingl. Journ. CCVII, S. 44) verwiesen werden muß.

Es ist öfters vorgeschlagen worden, das Gas von etwa vorhandener schwefliger Säure oder Oxyden des Stickstoffs, welche (außer N_2O) ebenfalls von der alkalischen Pyrogallussäure absorbirt werden würden, durch längeres Zusammenbringen mit einer Lösung von Kaliumbichromat über Quecksilber, oder wenigstens durch Behandlung mit Wasser zu reinigen; aber der durch diese sauren Gase verursachte Fehler ist, wenigstens bei der Untersuchung der das Bleikammersystem verlassenden Gase, zu minim, als daß es für den Fabrikgebrauch irgend nöthig wäre ihn zu berücksichtigen (vergl. Bode, Dingl. Journ. CCVIII, 222).

In Bezug auf Apparate und Methoden zur technischen Gasanalyse sei übrigens auf die ausgezeichnete Schrift von Cl. Winkler (Freiberg 1877) über diesen Gegenstand verwiesen, welche ihn mit erschöpfender Ausführlichkeit behandelt.

Sehr anzurathen ist es, statt einzelner Proben des Austrittsgases, oder neben denselben, eine Durchschnittsprobe für einen längeren Zeitraum, z. B. 24 Stunden, in der Art zu sammeln, daß man durch einen großen Aspirator mit sehr geringer Hahnöffnung ein gewisses Quantum, z. B. 50 Liter, während der 24 Stunden absaugt. Wegen der Langsamkeit des Absaugens wird die in dem Aspirator über dem Wasser stehende Luft sich fast vollständig durchmischen, und man kann dann durch Entnahme einer beliebigen Gasprobe aus dem Aspirator mit ziemlicher Sicherheit auf den Durchschnittsgehalt der Austrittsgase an Sauerstoff schließen.

Vergleichung des Rohschwefels und Schwefelkieses als Material für die Schwefelsäurefabrikation.

Die Vergleichung der für die Röstgase gefundenen Procentziffern an schwefliger Säure zeigt sofort, daß man bei Anwendung von Rohschwefel reichere Gase als bei der von Pyrit erhalten kann, und zwar ist das Verhältniß nach obiger Berechnung von Schwarzenberg (S. 219) 1 : 1,314; das heißt, unter sonst

gleichen Verhältnissen nehmen die beim Rösten des Pyrits entstehenden Gase einen 1,314 mal größeren Raum ein, als wenn dieselbe Menge Schwefel als Rohschwefel angewendet worden wäre. Daraus folgt unmittelbar, daß sie später auch einen ganz ebenso viel größeren Kammerraum beanspruchen, und es wird dies wohl auch nicht abzuleugnen sein. Es müssen also für die gleiche Production von Schwefelsäure die Kammern um etwa ein Drittel größer sein, wenn man mit Pyrit, als wenn man mit Schwefel arbeitet. Gewöhnlich nimmt man an, daß im gleichen Verhältnisse auch der Mehrverbrauch an Salpeter stehe; es wird darüber später, unter den Betriebsresultaten, Näheres bemerkt werden; es soll aber schon an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß bei richtiger Anlage der Gay-Lussac'sche Kokesthurm als ein nahezu vollständiger Salpetergas-Aufhalter dient und es auf das Mehrvolumen der durch ihn streichenden Luft nicht wesentlich ankommen kann. Man erreicht in der That heutzutage in den bestgeleiteten Fabriken bei Verbrennung von Pyriten einen Minimalverbrauch von Salpeter, wie er früher selbst bei Schwefel gar nicht durchgesetzt wurde. Es dürfte also dieser Grund gegen die Pyrite nicht stichhaltig sein. Nur der Arsengehalt der letzteren führt, wie wir später sehen werden, nothwendigerweise zu einem Verluste an Salpeter.

Es bleiben zu Gunsten des Schwefels sprechend, wenn wir vom Salpeter absehen, ein etwas höheres Ausbringen an Schwefelsäure (s. später), etwas geringere Anlagekosten, und weniger Unannehmlichkeiten mit den Schwefelbrennern, wenn einmal etwas in Unordnung kommt; ferner, und vor allem, viel größere Reinheit der Schwefelsäure, namentlich im Bezug auf Eisen und Arsen, was freilich nur bei demjenigen Theile derselben, der für den Verkauf bestimmt ist, in Anschlag kommt. Wenn man Rohschwefel zu dem gleichen Preise, wie dem Schwefel in Pyrit beziehen könnte, so würde man sich keinen Augenblick bedenken, den ersteren vorzuziehen; selbst einen mäßigen Mehrpreis desselben würde man sich noch gefallen lassen; aber wo der Schwefel in den Pyriten, wie das in den meisten Industrieländern der Fall ist, nur die Hälfte bis ein Viertel von dem Rohschwefel kostet, muß die Anwendung des letzteren, mit Ausnahme derjenigen für ganz reine Säure, aufhören, und auch die letztere läßt sich bei großem Preisunterschiede billiger aus Pyrit als aus Schwefel machen.

Es ist mithin kein Wunder, daß die Fabrikation von Schwefelsäure aus Schwefel in Europa sich auf einige wenige kleine Fabriken beschränkt, welche speciell reine (arsenfreie) Säure für Bleicher ꝛc. darstellen. In Amerika dagegen, wo hauptsächlich in Folge des großen Bedarfes der Petroleumraffinerie eine bedeutende Anzahl von Schwefelsäurefabriken, namentlich in New-York, Boston, Philadelphia und Pittsburg, entstanden ist, wird dieser Artikel fast ausschließlich aus sicilianischem Schwefel gewonnen, von welchem im Jahre 1876 49500 Tonnen in Philadelphia eingeführt wurden (Zeitschr. f. chem. Großgewinn. II, 10). Wie es scheint, ist der amerikanische Pyrit nicht gut, und daß bei Einführung europäischen Materials die Fracht den Ausschlag für Rohschwefel geben muß, liegt auf der Hand; daneben mögen noch die größere Bequemlichkeit der Fabrikation und die leichter zu beschaffenden Arbeitskräfte zur Wahl des Rohschwefels mitwirken.

Es wird oft behauptet, daß bei Betrieb von Schwefelsäurekammern mit Schwefel dieselben dreimal so lange dauern sollen als bei Pyritbetrieb, nämlich je nach der Leitung und Aufsicht zehn, funfzehn und mehr Jahre (Knapp, Chem. Technol. 1866, I, 2, 346). Dieses trifft freilich nicht in diesem Umfange zu, denn auch bei Pyrit dauert eine Kammer im Durchschnitt acht bis zehn Jahre; nur die erste Kammer wird, wenn nicht genügende Kühlung der Gase vorhanden ist, bei Pyrit viel heißer und darum schneller arbeitsunfähig; bei guter Kühlung der Gase, Gloverthurm ꝛc, wird dies wegfallen. In Stolberg dauerten sogar früher, als das Blei noch weniger rein und weich, mithin widerstandsfähiger war als jetzt, die Kammern bei Pyrit bis 20 Jahre. Auch hierbei spielt vermuthlich ein mehr oder weniger hoher Arsengehalt des Pyrites eine Rolle. Daß die Kammern bei Betrieb mit Schwefel etwas länger als bei Pyrit dauern, scheint freilich festzustehen.

Die Leitung der Röstgase von den Pyritbrennern nach den Kammern

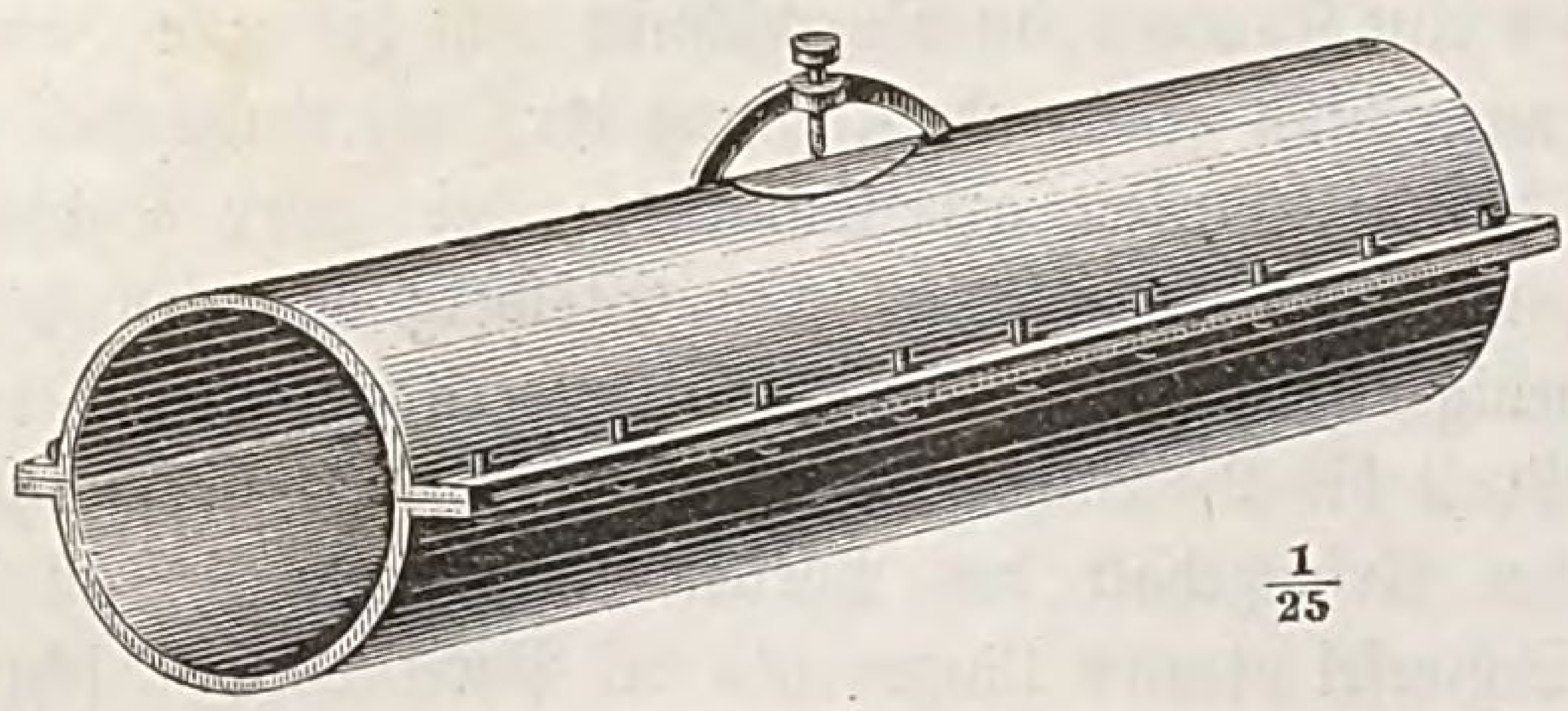
muß etwas anders als bei den Schwefelbrennern construirt werden, erstens wegen des Flugstaubes und zweitens wegen der hohen Temperatur. Es ist früher erwähnt worden, daß die Temperatur in dem aus den Schwefelöfen abgehenden Gascanale 100 bis 130° betrage, und daß man den letzteren gar nicht sehr abkühlen dürfe. Dagegen bei den Pyritöfen ist dies ganz anders. Bode (Beiträge z. Theorie u. Praxis, S. 18) berechnet die Verbrennungstemperatur des Schwefelkieses auf 1563° C., d. h. ein heftiges Weißglühen; zwar scheint im Pyritofen selbst diese Temperatur nicht durchgängig zu herrschen, und die Gase kühlen sich schon in dem ersten Gascanale über den Brennern sehr ab, aber sie bleiben immer viel zu heiß, als daß man sie direct in die Kammern gehen lassen dürfte, theils, weil die große Hitze dem Kammerproceß unzuträglich ist, theils weil die Kammern in kürzester Zeit zu Grunde gehen würden. Nach Scheurer-Kestner (Wurtz, Dict. d. Chimie III, 149) soll die Temperatur der Gase beim Eintritt in die Kammern 60° nicht übersteigen; gewöhnlich sind sie aber etwas wärmer.

Man hat also von jeher darauf sehen müssen, die Röstgase abzukühlen, und es sind dafür eine Menge von Vorrichtungen im Gebrauch gewesen. Die Ableitung der Gase geschieht gewöhnlich in großen gußeisernen Röhren, welchen man zweckmäßig folgende Form giebt, wie sie Fig. 101 (a. f. S.) zeigt, um die obere Hälfte unabhängig von der unteren auswechseln, oder auch nur zum Reinigen ausheben zu können; zu dem letzteren Zweck sind übrigens auch hier und da Mannlöcher angebracht.

Für eine Batterie von 12 bis 18 Oefen genügt ein Rohr von 60 cm lichtem Durchmesser; bei größeren Entfernungen oder für mehr Oefen muß man es weiter nehmen, und man findet sie 90 cm und darüber weit. Nur selten findet man die Röhren so viel weiter gegossen, daß man sie inwendig mit feuerfesten Ziegeln

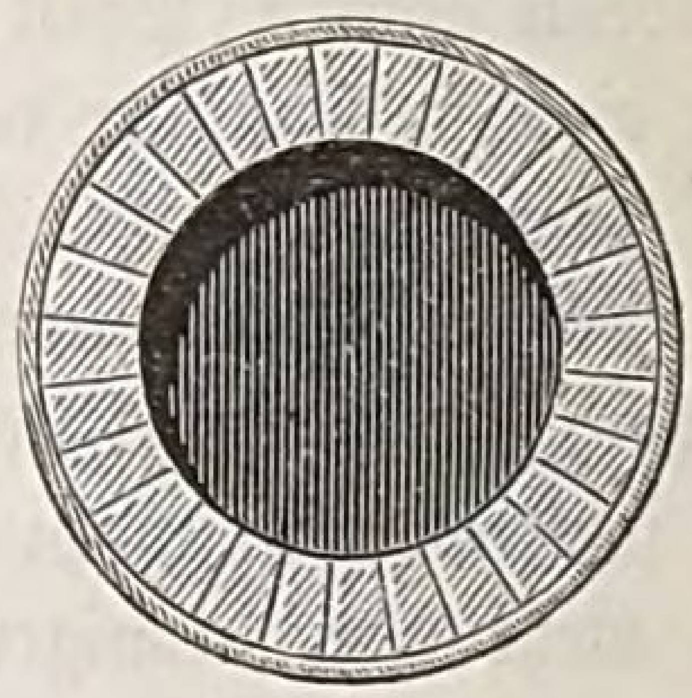
aussetzen kann, wie es Fig. 102 zeigt; die Abkühlung ist dann sehr schlecht und die Anlage ist viel theurer. Zuweilen, namentlich bei ganz großen und weiten Leitungen, findet man auch Canäle von quadratischem oder oblongem Querschnitt,

Fig. 101.



$\frac{1}{25}$

Fig. 102.



$\frac{1}{25}$

sei es von Schmiedeeisen oder Gußeisen, immer aber von Eisen, da gemauerte Canäle gar zu schlecht halten. Nur für senkrechte Leitungen und für Flugstaubkammern wird Mauerwerk angewendet, und zwar aus mit Theer getränkten und mit Theer und Sand vermörtelten Ziegeln. Thonröhren lassen sich nicht verwenden, weil sie gar zu leicht springen würden. Die eisernen Röhren oder Canäle gehen bei Vorhandensein eines Gloverthurmes in diesen selbst; anderenfalls werden sie kurz vor der Einmündung in die erste Kammer durch Bleiröhren ersetzt.

In manchen Fabriken nun wurde die nöthige Abkühlung der Gase dadurch hervorgebracht, daß man den Canal von den Oefen nach den Kammern sehr lang macht, bis auf 100 m; dies ist theuer und unbequem in der Anlage. In anderen Fällen benutzte man Abkühlung durch Wasserreservoirs auf den Röhren (welche dann besser eckigen Querschnitt haben); in anderen Bleicylinder mit eisernem Mantel und Wasserkühlung in dem ringförmigen Raume dazwischen. Auch noch complicirtere Kühlvorrichtungen sind angewendet worden, aber es soll auf ihre Beschreibung hier nicht weiter eingegangen werden, weil es auf ihre specielle Construction wenig ankommt, und weil sie bei Anwendung eines Gloverthurmes doch fortfallen. Außerdem ist diese Schwierigkeit zu berücksichtigen, daß die Gase namentlich der Kiesöfen durch ihren Gehalt an SO_3 und SO_4H_2, respective von Stickstoffsäuren, sehr corrosiv wirken, was aber nur bei ihrer Abkühlung hervortritt; gerade, wenn die Abkühlung recht gut ist, wird Metall und Mauerwerk am allermeisten angegriffen. Dieser Uebelstand wird durch Anwendung des Gloverthurms völlig vermieden, während er bei der Abkühlung durch Säuredampfpfannen noch existirt, da das Mauerwerk der Züge dann speciell von säurefestem Material sein muß, um nicht sehr schnell zerfressen zu werden.

Die einzig rationelle Art der Gaskühlung ist jedenfalls die, daß man die Wärme der Gase nützlich verwendet, und zwar ist die am nächsten liegende und in allen besseren Fabriken durchgängig angewendete Verwendung die zur Concentration der Kammersäure. Das kann durch verschiedene Mittel geschehen; früher mehr durch auf die Kiesöfen und Gascanäle gesetzte Bleipfannen, jetzt mehr im Gloverthurm. Das Nähere darüber gehört aber erst in folgende Capitel.

Hier soll nur noch darauf aufmerksam gemacht werden, daß sich in den Gascanälen und Röhren immer Flugstaub absetzt, und zwar bedeutend mehr

bei Anwendung von Erzklein als von Stückerz, und namentlich bei solchen Oefen, in denen der Staub mechanisch bewegt wird. In solchen Fällen sind besondere Flugstaubkammern ganz unentbehrlich, wie es schon früher bei Beschreibung der betreffenden Oefen bemerkt worden ist. Aber auch bei Stückkies ist es von Zeit zu Zeit nöthig, die Leitungscanäle und Röhren auszuräumen, weil sie sich sonst ganz verstopfen würden. In manchen Fabriken geschieht dies alle Monate, in anderen seltener. Zu lange sollte man es nie anstehen lassen; sonst verkittet sich der Absatz zu einer steinharten Masse, welche ohne Unterbrechung des Betriebes gar nicht herauszubekommen ist.

Die Zusammensetzung des Flugstaubes ist natürlich äußerst variirend, und selbst seine physikalische Natur wechselt von derjenigen trockenen, leichten Staubes bis zu der eines dicken, stark sauren Schlammes. Solcher Natur muß z. B. der von Clapham analysirte Absatz gewesen sein (Richardson and Watts, Chemical Technology, vol. I, part III, p. 73).

Sand etc.	2,333
Bleioxyd	1,683
Eisenoxyd	3,700
Kupferoxyd	Spur
Zinkoxyd	Spur
Arsenige Säure	58,777
Schwefelsäure	25,266
Salpetersäure	Spur
Wasser	8,000
	99,759

Es könnte aber auch dieser Absatz ähnlich dem von Reich gefundenen gewesen sein (Erdm. Journ. LXL, 176), der in der Muldener Hütte einen krystallisirten Flugstaub von gleichen Molecülen arseniger Säure und Schwefelsäure fand.

In anderen Fällen ist der Flugstaub trockner Natur, er besteht großentheils aus mechanisch fortgerissenem Pyritstaub, welcher aber besser verbrannt ist, als derjenige im Ofen selbst (Bode, Beiträge zur Theorie und Praxis, S. 41). Fast immer findet sich dann Arsenik, oft in so großer Quantität, daß es mit Leichtigkeit als krystallinischer Gemengtheil mit den Augen bemerkt werden kann.

H. A. Smith (Chemie der Schwefelsäurefabrikation, übersetzt von Bode, S. 9) fand darin 46,360 Procent arsenige Säure, neben einer großen Masse von Schwefel im klebrigen Zustande — letzterer natürlich durch Sublimation aus dem Pyrit bei sehr schlechter Leitung des Betriebes entstanden.

Auch für Thallium ist der Flugstaub eine Hauptquelle (s. d.) und auch Selen findet sich in demselben, wo es in den Pyriten reichlicher vorkommt.

Achtes Capitel.

Die Bleikammern.

Im historischen Theile ist es schon erörtert worden, in welchen Stadien sich die Construction desjenigen Apparates herausgebildet hat, in welchem heutzutage sämmtliche Schwefelsäure des Handels, mit Ausnahme des Nordhäuser Vitriolöls, erzeugt wird, nämlich der Bleikammer. Es ist dem Leser schon bekannt, daß die Schwefelsäure in der Art gebildet wird, daß der Luftsauerstoff durch Vermittelung von Stickstoffsäuren auf die schweflige Säure, mit Einziehung der Atome des Wassermoleculs, übertragen wird:

$$SO_2 + O + H_2O = SO_4H_2.$$

Sämmtliche hier in Betracht kommende Körper, mit Ausnahme des Endproduktes, sind gasförmig, oder, wie das Wasser, sie werden im dampfförmigen Zustande angewendet, können also für unsere Zwecke sämmtlich als Gase angesehen werden. Ferner braucht die Reaction eine gewisse Zeit, indem dasselbe Molecül salpetrige Säure oder Untersalpetersäure sich oftmals reduciren und wieder oxydiren muß, und die Gase nur allmälig in so innige Mischung mit einander gerathen, daß sie wirklich in Reaction treten können. Es muß also ein Raum vorhanden sein, welcher großen Quantitäten von Gas gestattet längere Zeit darin zu verweilen. Man denke daran, daß nach der oben S. 212 u. 217 gegebenen Berechnung für jedes Kilogramm verbrannten Schwefels, wenn es Rohschwefel war, 6199 l, und wenn es Pyrit war, 8145 l Gas, auf 0° und 760 mm Quecksilberdruck reducirt, in Reaction treten müssen, und diese Zahlen werden durch die höhere Temperatur, den Wasserdampf 2c. noch ganz erheblich vergrößert. Es müssen also ganz bedeutende Räumlichkeiten hergestellt werden, um diese großen Gasmengen zu beherbergen. Da man nun aber mit den stärksten Säuren, sowohl in gasförmiger als flüssiger Form, zu thun hat, so kommen die meisten sonst zum Bau von Apparaten gebrauchten Materialien als unmöglich außer Betracht, und da von den wenigen tauglichen das Glas, Porcellan 2c. durch die erforderliche Größe der Apparate ausgeschlossen sind, so bleibt in der That nur ein Material übrig, welches billig und zugleich tauglich genug zu dem Zwecke ist, nämlich das Blei. Die Nachtheile dieses Metalles: seine große Schwere, seine Weichheit und geringe Festigkeit, seine Leichtschmelzbarkeit, sein verhältnißmäßig immer noch hoher Preis müssen zurückstehen vor den Vortheilen, welche unter den unedlen Metallen kein einziges mit ihm für diesen Zweck theilt, nämlich einer großen chemischen Widerstandsfähigkeit gegenüber den sauren Gasen und

der am Boden sich ansammelnden flüssigen Säure; seine Dehnbarkeit, welche es erlaubt, es in großen Tafeln zu walzen, seine außerordentliche Biegsamkeit und Zähigkeit, durch deren Hülfe man ihm leicht alle möglichen Formen geben kann, und schließlich gerade seine Leichtschmelzbarkeit, welche es erlaubt, die Ränder zweier Tafeln durch Zusammenschmelzen mit einem Bleistreifen so vollständig zu vereinigen, daß sie für alle praktischen Zwecke ein Ganzes bilden, und es daher möglich ist, Gefäße von ganz beliebig großen Dimensionen und ganz beliebiger Form herzustellen, wenn man nur dafür sorgt, daß die Wände des Gefäßes von außen unterstützt werden, und nicht durch ihr eigenes Gewicht zusammensinken können.

Einen ganz besonderen Vortheil gewährt die Anwendung des Bleies dadurch, daß man selbst nach einer Reihe von Jahren, wenn die Kammern vollständig unbrauchbar geworden sind, den größeren Theil ihres Werthes durch Umschmelzen des Materiales wiedererhalten kann; selbst der bleihaltige Schlamm kann noch zu gute gemacht werden.

Versuche die Schwefelsäurekammern aus anderen Materialien als Blei herzustellen sind völlig fehlgeschlagen. Dahin gehören die Vorschläge von Leyland & Deacon (Patente vom 10. Sept. und 2. Dec. 1853; Wagner's Jahresber. f. 1855, S. 48), sie aus hartgebrannten Thonsteinen, Schiefer, Sandstein, Basalt 2c., mit einer Mischung von geschmolzenem Schwefel und Kiessand als Mörtel, zu bauen. Vulcanisirter Kautschuk oder Guttapercha sind eben so wenig verwendbar; Krafft hat gefunden (Wagner's Jahresber. f. 1859, 137), daß in einer Schwefelsäurekammer Guttapercha über sechsmal mehr als Blei dem Gewichte nach, und beinahe $1^1/_2$ mal mehr der Oberfläche nach verliert. Uebrigens wäre Guttapercha schon darum untauglich, weil es bei der Kammertemperatur schon erweicht und dann von den Gasen gewiß viel schneller angegriffen wird. Simon's Zeiodelit (Dingl. Journ. CLV, 100), ein Gemenge von 19 Schwefel mit 42 Glaspulver, in halbzölligen Tafeln anzuwenden, ist sicher nie praktisch für diesen Zweck probirt worden. Ebenso wenig Glastafeln (Wilson) u. dergl., die man auch vorgeschlagen hat.

Wir wenden uns also zunächst zur Beschreibung des Baues der Bleikammern.

Die Kammern werden immer in einiger Höhe über dem Boden angebracht; man findet wohl jetzt nirgends mehr auf der Hüttensohle selbst oder auf so niedrigen Fundamenten ruhende, daß man nicht mindestens unter denselben herumgehen könnte; fast immer aber sind sie bedeutend höher angebracht, als für dieses an sich nöthig wäre. Der erste Zweck davon ist freilich nur der, daß man sich immer davon überzeugen könne, ob die Kammern dicht halten; wenn ihr Boden nicht ganz leicht zugänglich ist, so kann es vorkommen, daß sehr große Mengen von Schwefelsäure in den Erdboden einsickern, ehe man etwas davon gewahr wird, und dies bedeutet nicht allein einen Verlust von Schwefelsäure, sondern, was noch schlimmer ist, die Fundamente werden dadurch untergraben und zerstört, und das ganze Gebäude kann plötzlich zusammenstürzen. Die Kosten für die höhere Fundamentirung der Kammern auf Pfeilern u. dergl. sind ja nicht verloren, denn man gewinnt dann den ganzen Raum unter denselben entweder als Magazin,

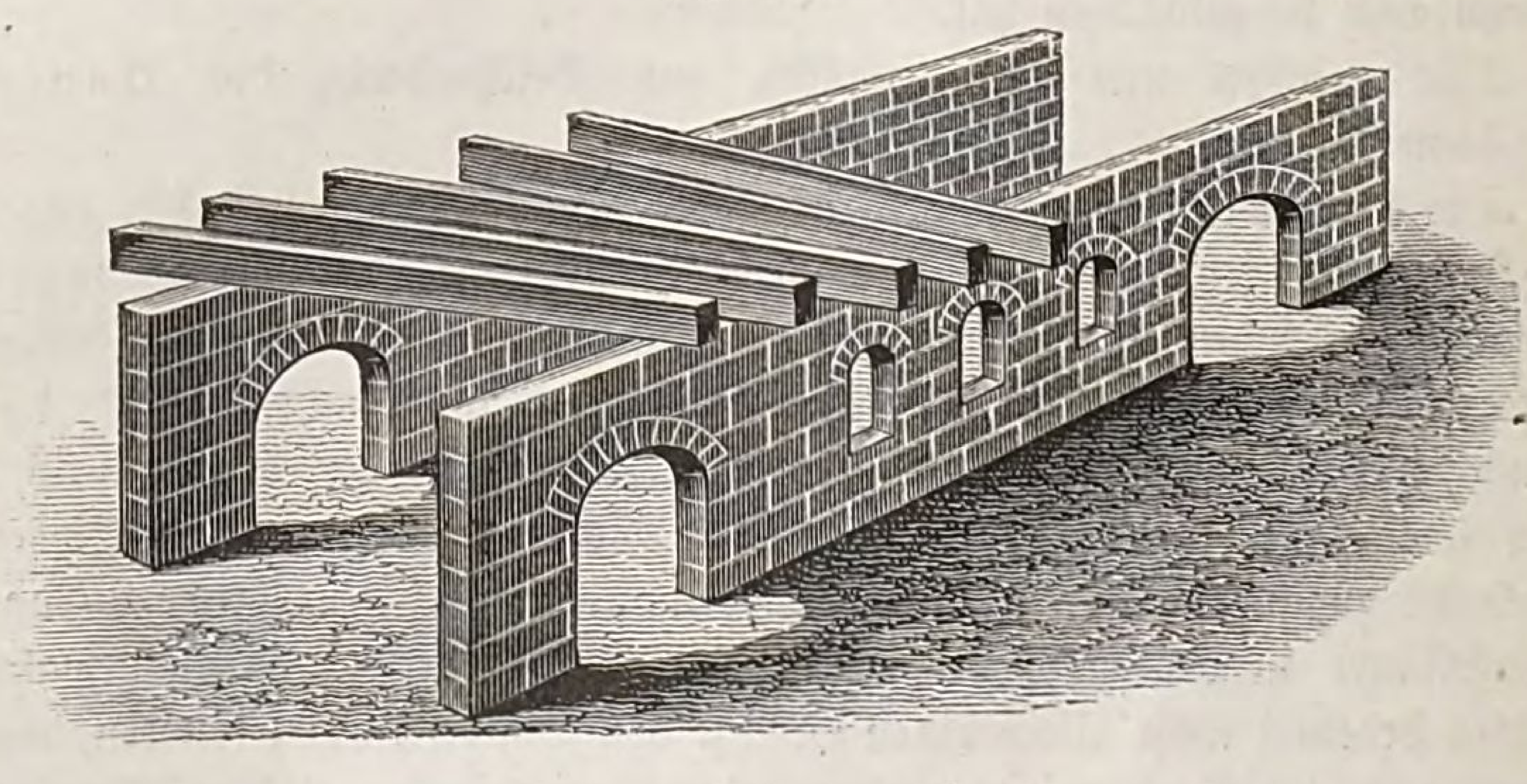
welches im Winter durch die Kammern immer auf einer mäßig hohen Temperatur erhalten wird, oder kann ihn sogar, wenn man Höhe genug hat, zum Aufstellen der Pyritöfen u. dergl. benutzen. Im District von Newcastle (und gewiß auch anderswo) giebt es mehrere Fabriken, welche wegen Raummangels sogar Sulfatöfen, Sodaöfen u. s. f. unter den Kammern angelegt haben; dieselben stehen dann freilich, damit ihr Bodengebälk nicht durch die strahlende Wärme der Schmelzöfen Schaden leiden kann, 9 bis 11 m hoch über dem Boden; wenn nur die Pyritöfen, welche nicht so heiß werden, darunter stehen, kommt man mit 5 bis 6 m aus; für Lagerzwecke allein genügen schon 3 m Pfeilerhöhe.

Wie auch immer die Kammern gebaut sein mögen, so muß man sich zunächst überzeugen, daß das Erdreich ein gutes Fundament abgiebt; denn wenn sich der Baugrund an einer Stelle mehr als nach der anderen senkt, so muß die Kammer aus dem Loth und ihr Boden aus der Wage kommen, was bei der Füllung des letzteren mit Säure und der Instabilität der Kammerwände große Unannehmlichkeiten zur Folge hat. Kiesiger oder steiniger Baugrund ist der beste, nächstdem sandiger oder thoniger; ein mergeliger oder kalkiger Baugrund sind schlecht, weil denn doch durch Zufall Säure verschüttet werden kann, welche ihn angreift, und selbst bei manchen Lehmsorten ist dies schon bedenklich. Man muß sich in solchen Fällen dadurch helfen, daß man den ganzen Boden unterhalb der Kammern asphaltirt, um ihn zu schützen.

Die Pfeiler, auf welche die Kammer zu stehen kommt, müssen selbstredend bis auf den „gewachsenen“ Boden herabreichen, wie bei gewöhnlichen größeren Hochbauten. Ist dieser zu tief unter Ackerkrume, Schutt u. dergl., so daß es zu kostspielig sein würde, bis zu der Tiefe, wo man ihn findet, auszuschachten und aufzumauern, so muß man nach bekannten baulichen Regeln Pfähle einschlagen und auf diesen bauen.

Die Pfeiler selbst können aus Mauerwerk, Stein, Gußeisen oder Holz bestehen. Bisweilen findet man statt einzelner Pfeiler ganze Mauern, nämlich

Fig. 103.



zwei Längsmauern, welche durch Querschwellen verbunden sind, und welche durch Fenster, Thüren ꝛc. unterbrochen sein können, wie es die Skizze in Fig. 103 zeigt.

Solche Längsmauern erfordern viel Material, und machen den Raum unter

den Kammern dunkel, trotz der Fenster. Sie sind nur zweckmäßig, wo man die Kammern ungewöhnlich hoch anlegt, um Oefen darunter anzubringen, und wo man Pfeiler nicht für stark genug für die große Höhe hält. Bis 8 m wenigstens wird man Pfeiler (gußeiserne) vorziehen.

Die Pfeiler sind am billigsten, wenn sie aus Holz oder Ziegeln hergestellt sind; viel seltener finden sie sich aus Steinen; dagegen um so häufiger aus dem zwar theureren, aber viel dauerhafteren und solideren Gußeisen. Wenn man sie aus Holz macht, so muß man dazu gute Stämme oder kantig behauenes Holz von mindestens 0,25, besser 0,30 m Seite nehmen. Man wendet fast immer Nadelholz an, meist Kiefernholz; doch ist das amerikanische Fichtenholz (Pechtannenholz) (Pitch-pine) oder das gelbe Fichtenholz (yellow-pine), wie sie beim Schiffsbau angewendet werden, trotz des höheren Preises wegen der viel größeren Dauerhaftigkeit dem Kiefernholze vorzuziehen. Dies gilt übrigens nicht nur von den Fundamentpfeilern, sondern noch viel mehr von dem Gerüst der Kammer selbst; aber es dürften diese Holzarten im Innern continentaler Länder theils zu schwer erhältlich, theils zu theuer sein. Je nach der Höhe der Pfeiler und dem darauf liegenden Gewichte muß ihre Dicke, ihr Abstand und ihre Verstrebung verschieden sein; aber wenn man als Durchschnittsdimension eine Höhe von 3 bis 4 m rechnet (höher wird man hölzerne Pfeiler nicht leicht machen), so werden sie nicht weiter als 3 bis höchstens 3,8 m von Centrum zu Centrum von einander abstehen dürfen. Jedenfalls sind sie auf einer steinernen Schwelle fundamentirt, welche aus dem Boden herausragen sollte, damit keine Feuchtigkeit und noch weniger Säure an das untere Ende des Pfostens kommen kann; der Fundamentstein hat oben eine Aushöhlung von 15 bis 25 mm Tiefe, in welche der Fuß des Postens genau einpaßt und davon festgehalten wird; zuerst gießt man aber ein wenig Theer hinein. Die hölzernen Pfosten dauern nicht lange, sind nicht vollkommen zuverlässig, und wohl nur selten noch, wenigstens als Hauptpfeiler, in größeren und neueren Fabriken zu finden, außer wo das Holz sehr billig ist. Oefter findet man gemauerte Pfeiler. Auch diese macht man nicht gern über 4 m Höhe, obwohl sie bis 5 m vorkommen; man giebt ihnen mindestens 0,45, besser 0,60 m im Quadrat. Sie werden aus gewöhnlichen Mauerziegeln, am besten mit sehr kalkarmem Mörtel, gemacht; man kann sich den letzteren, wenn man eine Kollermühle zum Mahlen von Kreide, Pyrit oder dergleichen hat, äußerst billig und von ganz außerordentlicher Güte in folgender Weise bereiten:

Man mahlt eine Tonne Sodaauslaugungsrückstände, zwei Tonnen Steinkohlenasche von den Oefen weg (dem Volumen nach ein Theil Sodarückstände auf drei Theile Asche) mit 6 bis 8 Centner Kalkhydrat und hinreichend viel Wasser so lange zusammen, bis das Ganze eine gleichmäßige zähe Masse von der Consistenz des Glaserkittes geworden ist. Dazu wird etwa eine Stunde erforderlich sein. Als „Kalkhydrat“ kann man, wenn man will, gewöhnlichen, zu Pulver gelöschten Kalk nehmen; in den chemischen Fabriken aber ist es viel billiger und eben so gut, die Knollen zu nehmen, welche beim Sieben des Kalkhydrats für Chlorkalk u. dergl. im Siebe zurückbleiben, und welche fast gar keinen Werth haben. Dieser Mörtel, welcher ohne weitere Vermischung mit Sand

gebraucht wird, kann einige Tage aufbewahrt werden, und giebt beim Mauern eine sehr schnell „anziehende“ Verbindung, welche nach Kurzem schon härter als die Ziegel selbst geworden ist, und sich in vielen Beziehungen als ein vorzüglicher Cement ausweist, namentlich aber auch den Säuren gegenüber einigen Widerstand leistet, was bekanntlich Kalkmörtel nicht thut. Man erhält auf diese Weise aus sonst werthlosen, und sogar für ihre Fortschaffung Kosten verursachenden Materialien einen Mörtel von viel höherem Werthe als Kalkmörtel, den man selbstredend nicht allein für den eben berührten, sondern für alle beliebigen Zwecke anwenden kann, wo man sonst Kalkmörtel gebraucht haben würde, mit dem einzigen Nachtheile, daß die Fugen schwarzgrau anstatt weiß aussehen, aber mit dem außerordentlichen Vortheile, daß der Mörtel in kürzester Zeit Steinhärte annimmt. Augenscheinlich spielt dabei der im Sodarückstand enthaltene Gyps dieselbe Rolle, wie in Scott's Selenit-Mörtel. Es treten allerdings bei Anwendung dieses mit Sodarückständen bereiteten Mörtels Auswitterungen von Salzen auf der Oberfläche ein, welche aber völlig unschädlich sind und nach einiger Zeit, wenn sie öfters durch den Regen oder direct abgewaschen worden sind, nicht mehr wiederkehren.

Die gemauerten Pfeiler sind in vielen Fabriken durch gußeiserne ersetzt worden, weil sie beim Ueberfließen von Säure sehr leiden, und namentlich oben, wo die Balken aufliegen, morsch werden. Die mit dem eben beschriebenen Sodarückstandsmörtel gemauerten Pfeiler leisten dabei größeren Widerstand, aber die Ziegel selbst werden eben durch Contact mit der Säure ganz morsch, und halten sich nur besser, wenn sie vorher mit heißem Theer getränkt werden, worauf sie aber den Mörtel schlecht annehmen. Man kann sie auch nachträglich mit heißem Theer anstreichen.

Auf dem Continent, wo man für kältere Winter und heißere Sommer Sorge tragen muß, als in England, und demnach die Kammern in ein ganzes Haus einschließen muß, kann man die Pfeiler für die Kammern gleich an die Seitenmauern des Hauses anschließen; besser jedoch hält man sie ohne Verband mit den letzteren, weil sie sich in verschiedener Weise von diesen senken.

Bei breiteren Kammern (7 m und darüber) findet man auch combinirten Bau, nämlich Mauerpfeiler für die beiden Längsseiten, und hölzerne Säulen zur Stütze des Centrums.

Steinerne Pfeiler dürften wohl nur selten für Säurekammern angewendet werden. An Bruchsteine kann man gar nicht denken, wenn man nicht die Pfeiler ganz außerordentlich groß und plump machen will, und Quadersteine sind an den meisten Orten viel zu theuer. Im Uebrigen sind natürlich steinerne Pfeiler äußerst solid und fast unverwüstlich, außer wenn die Steinsorte sehr weich und mürbe ist. Selbst Kalkstein, wenn er gut getheert ist, könnte noch allenfalls angewendet werden; besser vermeidet man ihn natürlich.

Von den größeren Fabriken in England werden neuerdings, trotz der größeren Anschaffungskosten, fast allgemein gußeiserne Pfeiler für die Fundamentirung der Kammern angewendet. Man kann diese bis 9 oder selbst 11 m hoch machen; sie nehmen sehr wenig Raum weg, und sind so gut wie unverwüstlich, wenn sie hin und wieder angestrichen werden. Man kann ihnen bedeutend höhere Lasten

Fig. 104.

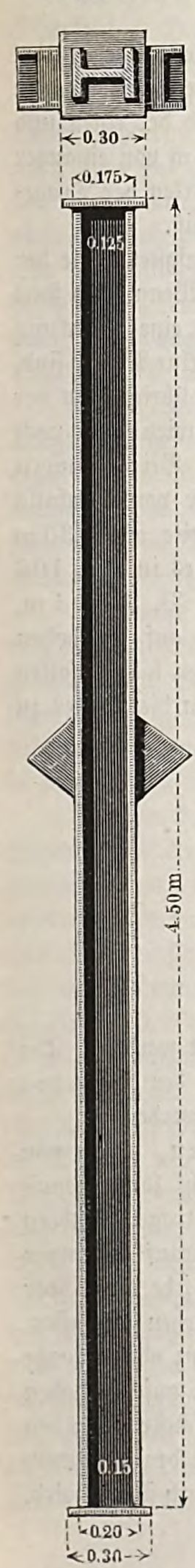
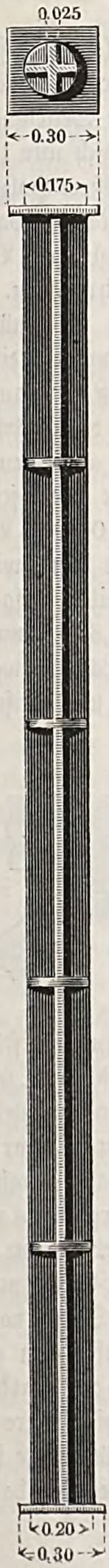


Fig. 105.



$\frac{1}{30}$

zumuthen als den anderen Pfeilern, wenn man dieselben nicht sehr dick nimmt, und kann sie durch angegossene Console oder Schuhe oder selbst später durch angeschraubte Stücke zugleich als Stützpunkte für viele andere Zwecke benutzen, was bei hölzernen oder gemauerten Pfeilern nur in sehr beschränktem Maße der Fall ist. Man muß freilich ein gemauertes oder steinernes Fundament bis zur Erdbodenhöhe oder etwas darüber aufführen, und in dem obersten Stein wieder eine Vertiefung ausarbeiten, in welche der Fuß des eisernen Pfeilers paßt, wie es oben bei dem hölzernen beschrieben worden ist. Oder man bohrt Löcher in den Stein, entsprechend anderen im Säulenfuße, und macht die Verbindung durch mit Blei vergossene Krampen u. dergl.

Den gußeisernen Pfeilern giebt man neuerdings gewöhnlich den Querschnitt eines H und verjüngt sie etwas von unten und oben. Fig. 104 wird dies deutlicher machen, wobei auch auf jeder Seite ein Schuh zur Anbringung von Streben für das darauf liegende Balkenwerk angegossen ist. Häufig sind solche Schuhe auf allen vier Seiten angegossen. Eine andere Construction, mit kreuzförmigem Querschnitt, zeigt Fig. 105. Diese Constructionen sind, für gleiche Metalldicke, stärker als runde Säulen, und besser geeignet zur Anbringung von Consolen u. dergl. Bei größerer Höhe als es in der Zeichnung angenommen ist, müssen die Pfeiler entsprechend stärker sein, z. B. für 7 bis 8 m Höhe unten 0,30 m im Durchmesser. Man kann solche Pfeiler, unbeschadet der Stabilität der Kammern, bis zu Entfernungen von 6 m von einander anbringen, wenn nur das darauf liegende horizontale Gebälk entsprechend stark ist.

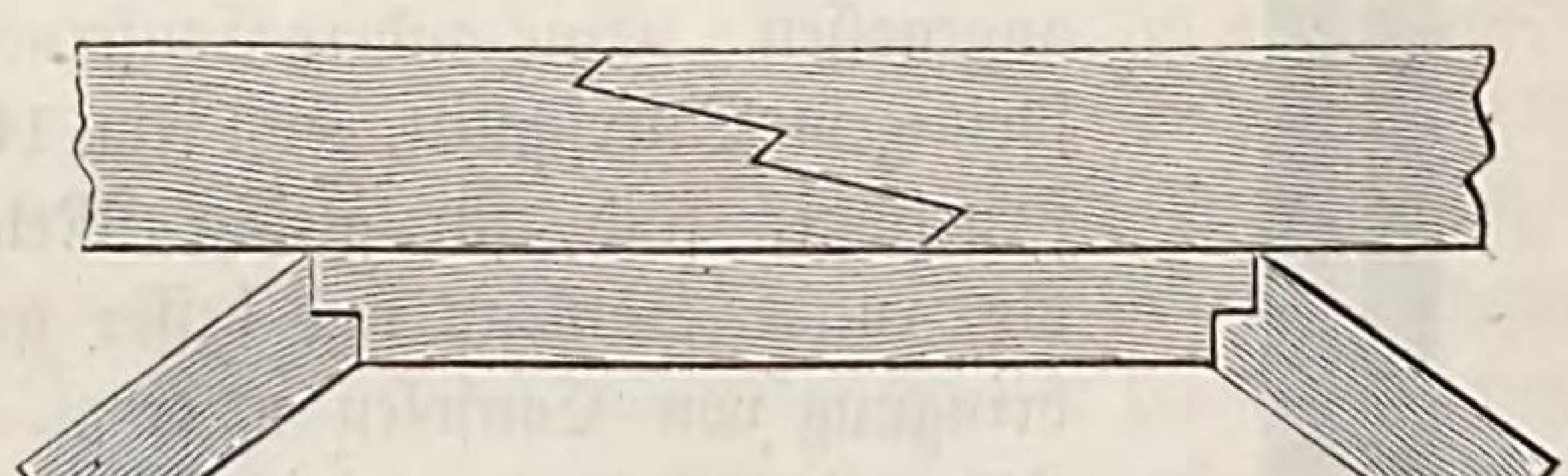
Den gegenseitigen Abstand der Pfeiler in der Querrichtung parallel den Schmalseiten der Kammern nimmt man so, daß dieselben und die darüber liegenden Längsschwellen gerade unter das Seitengerüst der Kammer kommen, weil von diesem nicht nur die Seiten, sondern auch die Decke der Kammer getragen werden, wie sich unten ergeben wird; bei schmaleren Kammern

genügt dieses, aber bei breiteren (über 5 m) muß noch eine Mittelreihe von Pfeilern dazu kommen.

Umgekehrt kann auch, bei entsprechender Stärke der Pfeiler, eine einzige Längsreihe derselben genügen, um die Balken für die benachbarten Seitenwände zweier Kammern zu tragen, also z. B. die östliche Seitenwand der einen und die westliche der benachbarten Kammer, welche gewöhnlich nur 1,5 m von einander abstehen. Selbstredend verlangt dies entsprechend größere Holzstärken der Trageschwellen, aber es ist eine bedeutende Material- und Raumersparniß.

Ueber den Pfeilern liegen nun zunächst, nach englischem Bausysteme, die der längsten Dimension der Kammer parallelen Längsschwellen. Wenn man statt der einzelnen Pfeiler eine fortlaufende Mauer hat, so genügt eine Abdeckung derselben mit einer 0,050 m starken Bohle; wenn es dagegen einzelne Pfeiler sind, so muß die Längsschwelle eine solche Stärke haben, daß der ganze übrige Bau der Kammern, Holz und Blei, darauf ruhen kann, und die Stärke wird dann noch von der lichten Weite zwischen den einzelnen Pfeilern abhängen. Bei Kammern von 6 m Höhe und bei einem gegenseitigen Abstande der Pfeiler von ebenfalls 6 m sollten die Längsschwellen nicht weniger als 0,30 m Breite auf 0,35 m Höhe haben, und außerdem durch Streben unterstützt sein, wie es in Fig. 106 deutlich ersichtlich ist. Bei engerem Abstande der Pfeiler, also z. B. 3 bis 4 m, genügt für die Längsschwellen Holz von 0,23 × 0,30, immer auf der hohen Kante. Die Stöße der einzelnen Balken, welche die Längsschwellen bilden, sollen gut verbunden sein, z. B. wie dies Fig. 106 zeigt, und zwischen die Pfeiler zu

Fig. 106.



$\frac{1}{20}$

liegen kommen, da wo sie von unten durch die Streben unterstützt werden. Die obere Fläche der Längsschwellen muß auf das Sorgfältigste mit der Wage von einem Ende der Kammer bis zum anderen horizontal abgerichtet werden.

Ueber den Längsschwellen kommen nun die Querschwellen, welche von einer Längsseite der Kammer zur anderen laufen, aber zugleich lang genug gemacht werden, um nicht nur das Gebälk des Kammergerüstes zu tragen, sondern auch auf beiden Seiten einen Gang um die Kammer herum darauf anbringen zu können. Uebrigens braucht man zu dem letzteren Zwecke nur jede dritte oder selbst vierte Schwelle hinreichend ($1^1/_2$ m auf jeder Seite) vorstehen zu lassen. Auf dem Continent macht man diese Schwellen häufig von ganz oder beinahe quadratischem Querschnitt, in England dagegen immer aus starken, auf der hohen Kante stehenden Bohlen, und es scheint in der That die letztere Construction den Vorzug zu verdienen, weil man auf diese Weise die Stützpunkte für den Kammerboden für gleiches Holzvolumen viel mehr vertheilt und der Bau dadurch stärker wird.

Auch hier kommt es auf die Spannweite an, um zu bestimmen, welche Stärke das Holz haben muß. Bei Kammern von erheblich unter 6 m Breite, die man wohl neuerdings nicht häufig findet, kann man ohne Mittellängsschwelle auskommen, und die Querschwellen 0,075 × 0,225 m und von entsprechender Länge nehmen; wenn dagegen die Kammer 6 m und darüber breit ist, so kann man nicht gut ohne eine Mittelreihe von Pfeilern und Längsschwellen auskommen, und kann dann, wenn es Schwierigkeiten macht, so lange Bohlen zu bekommen, ohne Anstand zwei Längen davon anwenden, welche auf der Mittelschwelle und je einer Randschwelle aufruhen. Der Horizontalabstand der Bohlen ist gewöhnlich 0,30 m von Centrum zu Centrum. Manche Fabriken nehmen sie 0,075 × 0,275 m stark. Die Länge der Querschwellen wird gleich der Breite der Kammern, + der Stärke des Kammergerüstes, + der Weite des Umganges um die Kammern.

Die Querschwellen werden nun mit einer Dielung von 0,025 m Stärke belegt, welche ebenfalls völlig horizontal nach allen Seiten hin gelegt werden muß. Dem Werfen der Dielen, welchem sie durch die spätere Erwärmung sehr ausgesetzt sind, muß man nach bekannten Regeln der Zimmerkunst vorzubeugen suchen. Die Kanten der Dielbretter sind abgestoßen, so daß ein vollkommen ebener Boden mit nicht fühlbaren Ritzen entsteht.

Es findet sich übrigens auch, namentlich häufig in continentalen Fabriken, ein anderes Bausystem für den Unterbau der Kammern. Es werden dabei zunächst von Pfeiler zu Pfeiler quer über die Breite der Kammer starke Querschwellen gelegt; auf diese kommen Längsschwellen in großer Anzahl, ähnlich den Bodenbalken eines gedielten Fußbodens, und darüber die Dielung wie gewöhnlich, so daß also die Dielenbretter wieder quer über die Breite der Kammern laufen.

Darüber kommt nun das eigentliche Kammergebälk, welches zur Unterstützung und Aufhängung der Bleiwände dient. Es besteht für jede Wand der Kammer aus einer Boden- und Deckschwelle, welche durch eingezapfte Ständer vereinigt und durch Riegel oder Streben weiter verbunden werden. Die Schwellen und Ständer sind entweder von quadratischem Querschnitt, und dann gewöhnlich bei einer Kammerhöhe bis 6 m, 0,15 m im Quadrat, oder oblong, z. B. 0,175 × 0,075 m, die Schwellen ebenso groß, aber flach liegend, die Ständer so in sie eingezapft, daß ihre längere Seite quer über die Schwelle kommt, also sie gerade deckt. In den Ecken greifen die Schwellen über einander, wobei sie in einander eingefalzt sind. Wenn man keine Querriegel anwendet, so nimmt man die Ständer mit 1 m Horizontalabstand von einander; wenn man sie aber durch Querriegel verbindet, kann man sie eher einige Centimeter weiter stellen. Die Querriegel sind 0,08 × 0,05 m stark, werden nur wenig in die Ständer eingelassen, um diese nicht zu sehr zu schwächen, und kommen etwa alle 1,2 m bis 1,4 m Verticalabstand von einander; zugleich erreicht man es auf diese Weise, daß das Kammerblei etwas von den Ständern absteht; dies ist sehr zweckmäßig, weil es gerade da, wo es nicht von der Luft berührt und abgekühlt wird, am meisten Neigung hat, von der Säure corrodirt zu werden; auch können Würmer aus dem Holz in dasselbe eindringen (Bode). Es kommt sogar vor, daß man die Querriegel in speziellen Formen schneidet (Fig. 107 und 108 a. f. S.), damit dieselben das Blei nur in einem Punkte berühren.

Sei es, daß man Querriegel anwendet oder nicht, so muß man doch jedenfalls noch diagonale Streben anbringen, um dem ganzen Gerüst Stabilität zu geben. Es ist ziemlich gleichgültig, wie diese Streben angebracht werden, so lange dies nach den bekannten Regeln der Zimmerkunst geschieht.

Fig. 107.

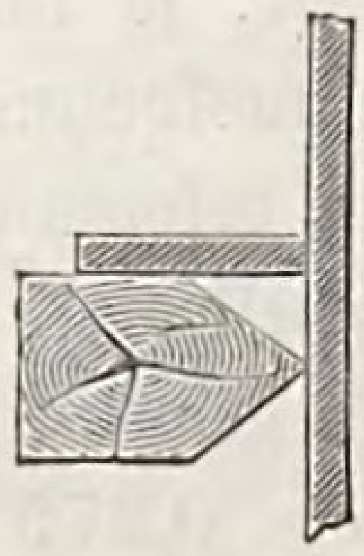
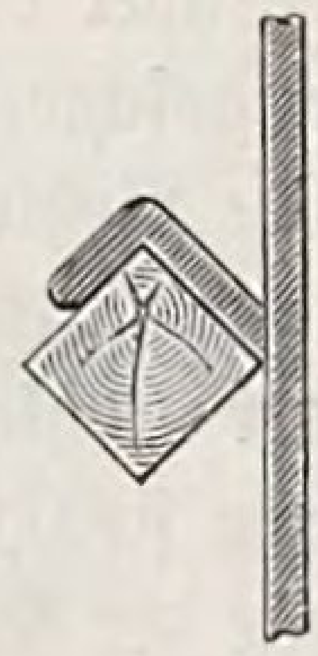


Fig. 108.



Wenn die Kammern unter freiem Himmel stehen, wie es in England das allgemein Uebliche ist, so macht man eine Längsseite des Gerüstes etwa 0,30 m höher als die andere, damit das Regen- und Schneewasser einen Ablauf von der Kammer hat, und an der niedrigeren Seite bringt man dann eine Wasserrinne an, welche so construirt sein muß, daß das Regenwasser nicht an der Kammerwand hinunter in die Kammersäure am Boden laufen kann.

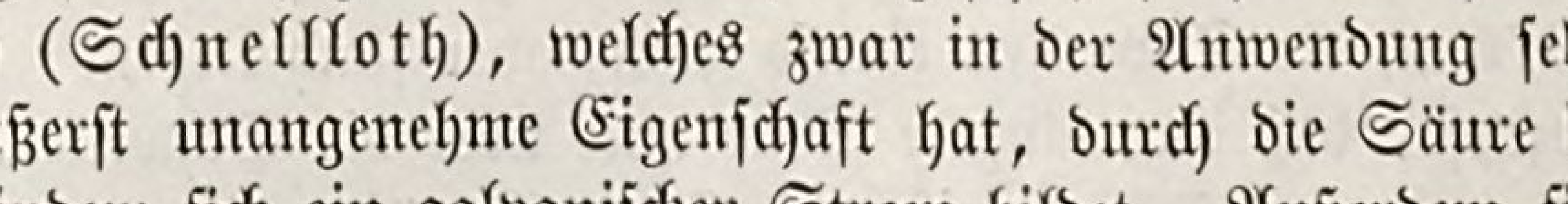
Man ist jetzt so weit, um die **Kammer selbst** aufbauen zu können. Man läßt sich dazu die Bleitafeln in der größten Breite, welche das Walzwerk liefern kann, und von passender Länge walzen, um so wenig als möglich Nähte zu haben. Die Stärke des Bleies wird in England allgemein zu 6 Pfd. auf den Quadratfuß genommen, was auf den Quadratmeter 29,22 kg ausmacht, und einer Dicke von 2,6 mm entspricht. Hin und wieder findet man siebenpfündiges Blei (= 34 kg per qm oder 3,03 mm Dicke) für die schmalen Seitenwände und die Decke angewendet, oder auch für die erste Kammer eines ganzen Systemes.

Obige Dicke genügt vollkommen, um bei rationeller Behandlung die Kammern erst nach zehn Jahren erneuern zu müssen; gerade der Boden, den man früher aus stärkerem Blei machen zu müssen glaubte, hält am längsten, weil er nicht so heiß wird wie die Wände und die Decke, und weil er durch den sich sammelnden Schlamm von Bleisulfat sehr geschützt wird; nur bei grober Vernachlässigung, wenn flüssige Salpetersäure mit ihm in Berührung kommt, kann er sehr schnell unbrauchbar werden, sei er von dickerem oder dünnerem Blei.

Das Zusammenfügen der Bleitafeln geschah früher durch das gewöhnliche Zinnbleiloth (**Schnellloth**), welches zwar in der Anwendung sehr bequem ist, aber die äußerst unangenehme Eigenschaft hat, durch die Säure bald zerfressen zu werden, indem sich ein galvanischer Strom bildet. Außerdem sind mit Bleiloth gelöthete Stellen viel spröder als das Blei selbst, und springen leicht. So lange man also noch darauf angewiesen war, die Kammern auf diese Weise löthen zu müssen, war man zu unzähligen Reparaturen genöthigt.

Eine andere, in dieser Beziehung weniger tadelhafte Methode, welche aber viel Blei kostet und nur bei geraden Nähten gut anzuwenden ist, ist das

Fig. 109.



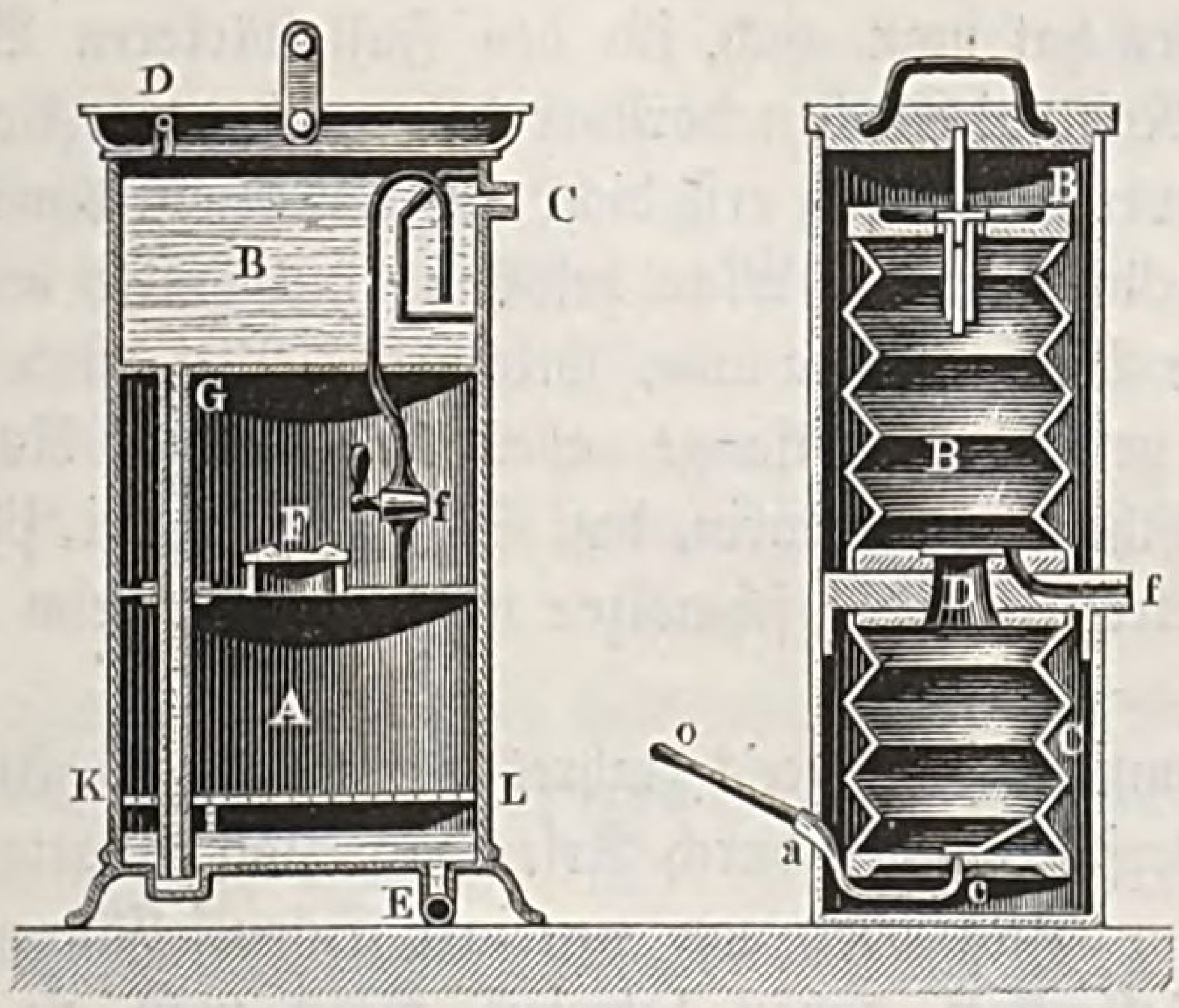
Umfalzen. Es werden alsdann die Ränder zweier Bleitafeln in der Weise umgebogen, wie es die Fig. 109 zeigt, in einander geschoben, und mit dem Schlägel

auf einer glatten Unterlage vollkommen platt geschlagen. Solche Nähte halten vollkommen gasdicht, und sind in England bis vor wenigen Jahren noch an manchen Orten angewendet worden.

Die allgemein übliche Art der Löthung ist jetzt aber die mit Blei selbst, vermittelst Schmelzung durch eine mit Luft angeblasene Wasserstoffflamme. Dadurch werden die beiden Flächen so innig mit einander vereinigt, daß bei sauberer Arbeit die Verbindungsstelle, wegen ihrer größeren Dicke, eher stärker als die Tafeln selbst ist; bei ungleichmäßiger, unebener Arbeit lagern sich leicht in den Rauhheiten fremde Substanzen ab, durch welche eine Beschädigung eintreten kann.

Die Löthung mit Blei selbst (Soudure autogène) ist von Debassyns de Richemont erfunden worden. Man braucht dazu zwei Apparate, deren Construction durch die Figuren 110 und 111 deutlich gemacht wird. Fig. 110 zeigt den Wasserstoffapparat, welcher einem gewöhnlichen Laboratoriums-Gasometer vollkommen ähnlich, aber aus Blei, häufig mit Holzverkleidung, gemacht ist. Das untere Gefäß *A* enthält einen bleiernen Rost *KL*, auf welchem Zink (gekörntes oder Blechschnitzel) liegen. Das obere Gefäß *B* enthält verdünnte Schwefelsäure. Das Verbindungsrohr mit dem Hahn *f* gestattet dem Gase durch die Oeffnung *C* zu entweichen, nachdem es sich vorher in einem Wassergefäße gewaschen hat. Statt dessen findet sich übrigens meist eine einfache Ausströmungsöffnung dicht über dem Hahne *f*. In jedem Falle ist an diese Oeffnung ein langer Kautschukschlauch angesetzt, durch welchen das Gas auf beliebige Entfernungen fortgeleitet werden kann. Das Rohr *G* dient zum Einlassen der Schwefelsäure aus *B* nach *A*. Sie wird nur in dem Maße einfließen können, als man durch Oeffnung des Hahnes *f* Gas ausströmen läßt, und mithin einen continuirlichen Gasstrom geben. Die Oeffnungen *D*, *F* und *E* dienen zum Einbringen von Säure und Zink und zum Ablassen der Zinkvitriollösung.

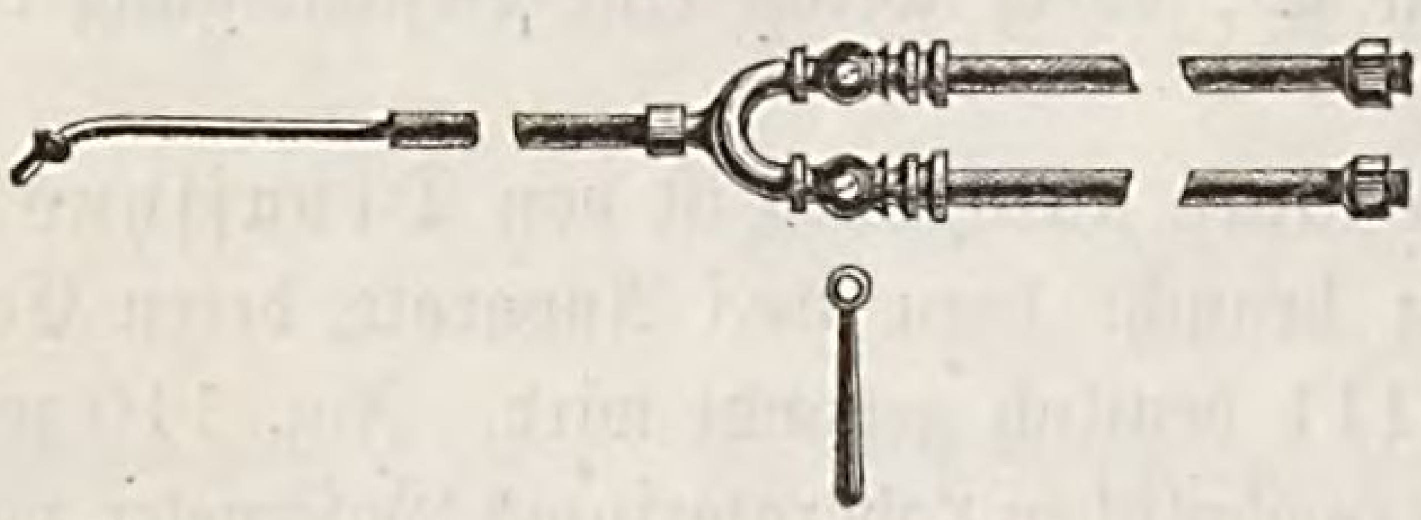
Fig. 110. Fig. 111.



Der zweite Theil des Apparates, welchen Fig. 111 zeigt, ist einfach ein portativer Schmiede-Blasebalg von cylindrischer Form, dessen Hebel *oac* von

einem Knaben mit dem Fuße in Bewegung gesetzt wird; die Luft wird durch das Ventil *D* aus dem Theile *C* nach dem geschlossenen Windkasten *B* gepreßt, und entweicht durch die Oeffnung *f*, an welche gleichfalls ein langer Kautschukschlauch angesetzt wird. Die beiden Gasleitungen werden nun durch das Löthrohr, Fig. 112, vereinigt und die Mischung zum Entzünden gebracht. Die beiden Schenkel desselben sind mit Hähnen versehen, und der Bleilöther vermag durch Stellung derselben entweder mehr Luft oder mehr Wasserstoffgas zuzulassen, und dadurch eine Flamme von beliebigem Umfang und Länge hervorzubringen. Jedenfalls aber muß die Flamme eine nicht oxydirende sein. Das Mundstück des Löthrohrs ist häufig (nicht immer) selbst wieder durch ein kurzes Gummirohr mit dem schenkelförmigen Stücke verbunden, um ihm mehr Beweglichkeit zu geben. Statt des gewöhnlichen, in ein einfaches Loch von 1 mm endenden Mundstückes hat man auch, für den Fall stärkeren Windes, solche vorräthig, welche ein Messingschildchen darüber haben, um die Flamme ruhig zu erhalten. Die Gase vereinigen sich erst dicht vor dem Ausströmen, und die Flamme kann daher nicht zurückschlagen. Man bekommt mit Hülfe des Luftgebläses eine spitze, äußerst heiße Wasserstoffflamme, welche das Blei an der Stelle, welche es trifft, zwar in sehr geringem Umfange, aber augenblicklich bis auf gewisse Tiefe schmilzt, und das Löthen besteht darin, daß Stellen von zwei Platten zusammen von der Flamme getroffen und geschmolzen werden, und beim Erkalten zu einem Ganzen erstarren.

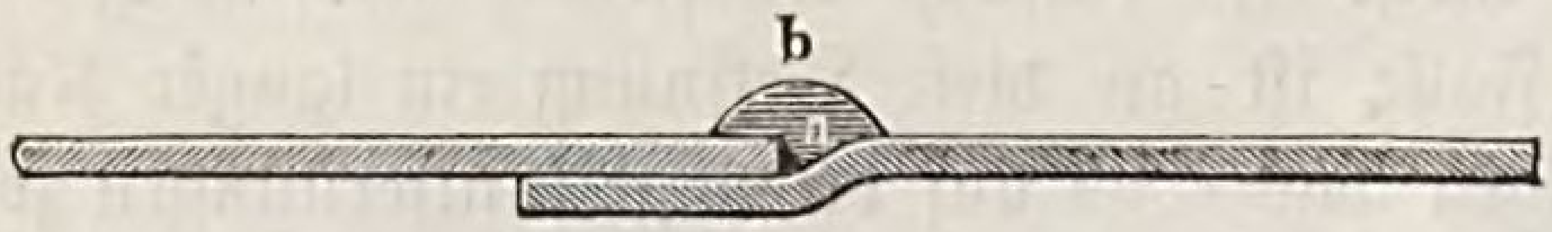
Fig. 112.



Es ist vorgekommen (Wagner's Jahresb. f. 1875, S. 365), daß bei Bleilöthern Vergiftungserscheinungen durch Arsenwasserstoff eingetreten sind, der entweder von unreinem Zink oder von unreiner Schwefelsäure herstammen kann. Man kann den Wasserstoff davon befreien, wenn man an dem Apparat eine Waschflasche mit Kupfervitriollösung anbringt, oder bei Vorhandensein des Waschgefäßes in Fig. 110 dieses damit füllt. Das Arsen wird dann als Arsenkupfer niedergeschlagen.

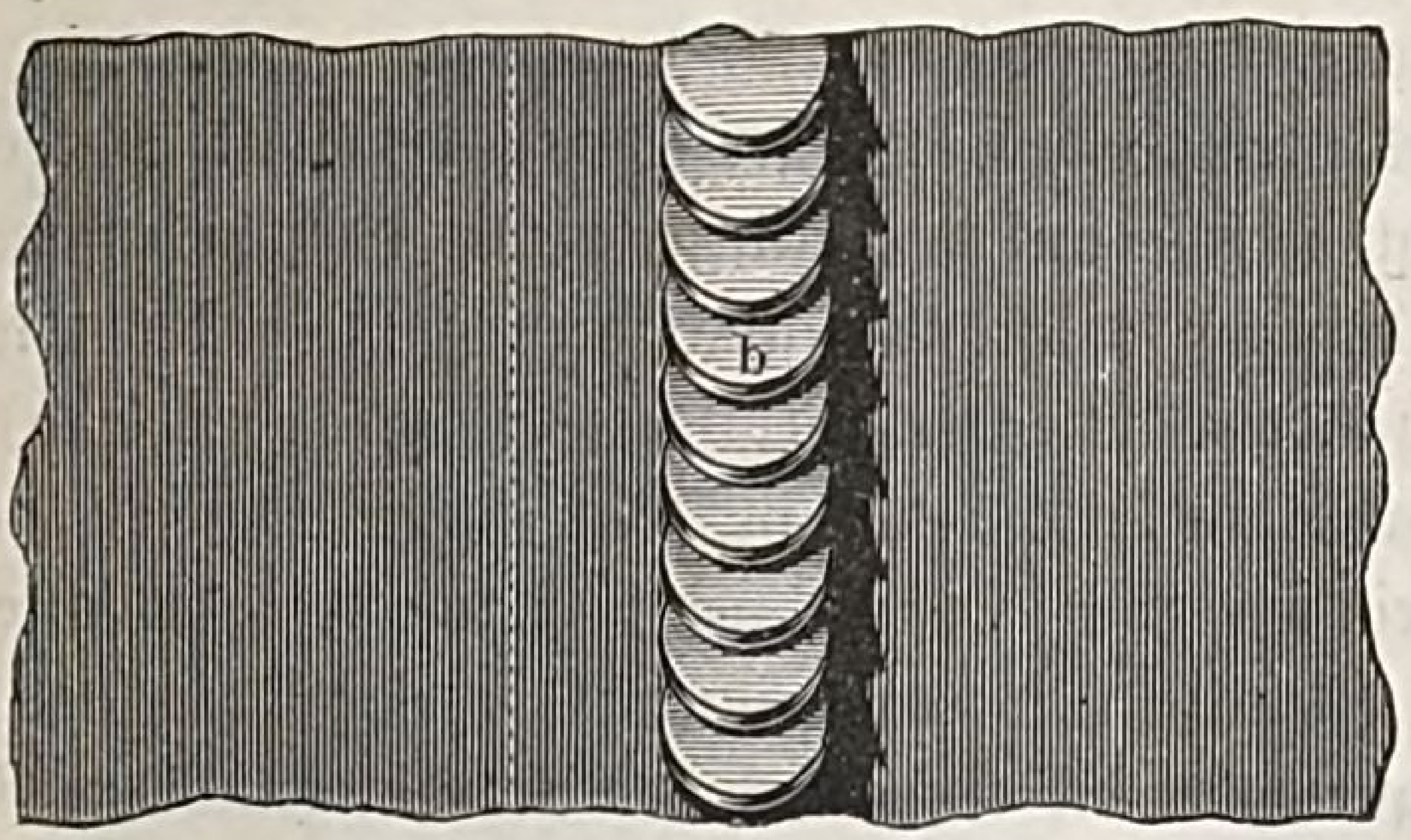
Das Bleilöthen selbst ist eine viel Uebung erfordernde Arbeit, weil der Löther es im Gefühl haben muß, die Flamme nicht einen Augenblick zu kurz oder zu lange wirken zu lassen. Thut er das erstere, so ist die Schmelzung nicht vollständig, und die Naht wird nicht dicht; thut er das letztere, so brennt er ein Loch in das Blei. Wenn es irgend thunlich ist (regelmäßig beim Bau der Bleikammern), stößt man nicht zwei Tafeln aneinander, wie man es gewöhnlich angegeben findet, sondern man legt den Rand der einen einige Centimeter (etwa 5) über den Rand der anderen, gerade als ob man sie zusammennieten wolle, wie es Fig. 113 und 114 zeigt, wo jedoch der Ueberstand nur zu $^1/_5$ der wirklichen Größe angegeben ist, während die Naht beinahe in natürlicher Größe gezeichnet ist. Dieselbe

Fig. 113.



wird immer mit Hülfe eines besonderen Bleistreifens von circa 0,015 m Breite und 0,005 Dicke gemacht, welchen der Löther in der einen Hand hält, während er mit der anderen das Löthrohr führt. Er arbeitet nun in der Art, daß er mit der Löthrohrflamme die Stelle *a* (Fig. 113), wo die Kante der einen Bleitafel auf der anderen aufliegt, berührt, so daß die Oberfläche des (vorher mit dem Kratzeisen ganz rein geschabten) Bleies gerade schmilzt, ohne daß seine Hinterseite zum Schmelzen kommt; zugleich hält er in die Flamme den oben erwähnten Bleistreifen, so daß Tropfen von demselben auf die eben geschmolzene Stelle der Bleitafeln herabfallen, und das Ganze sich zu einem Wulste *b* vereinigt, indem alles zu einer einzigen Masse zusammengeflossen ist. Durch eine kleine Bewegung des Handgelenkes entfernt der Löther die Flamme einen Augenblick, und das nur eben zum Schmelzen gebrachte Blei erstarrt sofort; in einer Secunde ist die Flamme schon wieder auf das Blei gerichtet, und ein neuer Tropfen fließt theilweise noch mit über den ersten, so daß schließlich die ganze Naht die in Fig. 114 angedeutete Form annimmt.

Fig. 114.



Obwohl alles dies sich viel leichter beschreiben, als mit Erfolg praktisch ausführen läßt, so ist doch die Löthung horizontaler Nähte nach verhältnißmäßig kurzer Zeit zu erlernen, und kann von einem geübten Arbeiter sehr schnell ausgeführt werden. Sehr viel schwieriger ist die Löthung verticaler Fugen, und selbst in den Händen des geübtesten Arbeiters erfordert sie wenigstens dreimal so viel Zeit für eine gegebene Nahtlänge, als horizontales Löthen, und ist bei alledem nie so solid als die letztere. Es ist dies auch sehr leicht verständlich, denn statt daß das geschmolzene Blei auf einer horizontalen Fläche ruhig liegen bleibt, fließt es beim verticalen Löthen sofort ab, und man kann dies nur dadurch hindern, daß man erstens nur ganz genau bis zum Schmelzen erhitzt und die Flamme augenblicklich entfernt, bis die Naht erstarrt ist, und daß man zweitens immer von unten nach oben löthet, so daß der Nahtwulst die Bleitröpfchen etwas aufhält. Auch kann man in diesem Falle die Hülfe des Bleistreifens zur Verstärkung der Naht nicht oder nur sehr wenig in Anspruch nehmen.

Ein geübter Bleilöther kann (in England) in einer Arbeitsstunde bis 3 m verticale oder $7^1/_2$ m horizontale Fugen mit dem Gebläse löthen, doch werden diese Beträge wohl nur bei Stückarbeit erreicht.

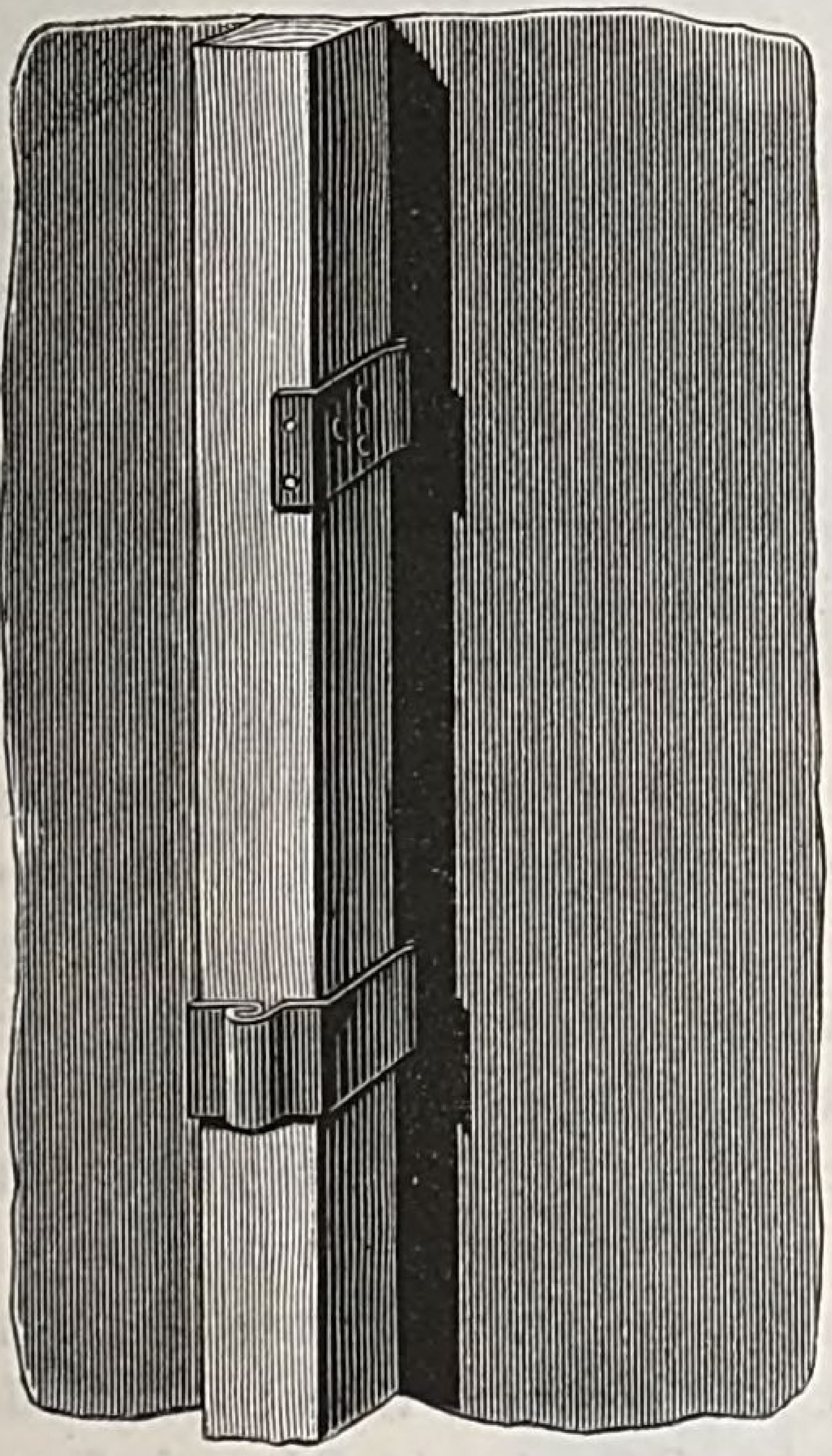
Die Errichtung der Bleikammern wird an verschiedenen Orten verschieden ausgeführt. In England ist das Verfahren fast allgemein das folgende. Man beginnt immer mit den Seiten, für welche man die Tafeln von der größten

möglichen Breite (die meisten Walzwerke liefern sie bis 2,35 m breit, manche noch darüber) und von einer solchen Länge walzen läßt, daß man 0,10 m mehr als die Höhe der Kammer hat, wobei natürlich darauf Rücksicht genommen wird, daß die eine Längsseite der Kammer 0,30 m höher als die andere wird. Man rechnet nämlich 0,15 m zum Ueberschlag über die Deckschwelle, dagegen läßt man die Seitenwände nur bis 0,05 m vom Boden gehen, weil man auf die Ausdehnung des Bleies durch die Kammertemperatur (40 bis 60°) rechnet.

Es wird nun auf dem gedielten Boden, welcher früher erwähnt worden ist, eine ebene Bretterwand gefertigt, welche auf der Rückseite mit Bohlen zusammengehalten ist, auf der Oberseite dagegen vollständig glatt sein muß. Sie bekommt die Breite je zweier oder auch dreier Bleitafeln (also z. B. 4,7 oder 7 m) und die Höhe der Kammer, was also natürlich nur in dem Falle angeht, wo die Kammer mindestens ebenso breit wie hoch ist; der gegentheilige Fall möchte nur sehr selten vorkommen. Die Bleitafeln werden nun auf dieser Unterlage flach aufgerollt neben einander gelegt, wobei die eine, nach der oben angeführten Regel, etwa 0,050 m über die andere hinüberragt, und der Rand derselben mit der anderen zusammengelöthet; zugleich löthet man auch an die Tafeln sämmtliche Bleilaschen an, über deren Disposition unten ein Näheres gesagt werden wird; dies geht an, weil die obere Seite der Bleitafel nach dem Aufrichten die äußere wird. Den obersten Rand derselben biegt man über den Rand der Unterlage herum, um sie daran festzuhalten, und wenn alles fertig ist, windet man diesen Rand mit einem Flaschenzuge in die Höhe, so daß sich die Unterlage mit den Bleitafeln aufrichtet und an die eine Seite des Kammergerüstes anlegt. Man biegt nun sofort den oberen Bleirand über die Deckschwelle des Kammergerüstes und nagelt es an diesem sowie die Laschen an ihren betreffenden Stellen fest. Man bedient sich dazu nicht geschnittener oder Drahtnägel, sondern geschmiedeter Nägel mit breitem Kopfe, etwa 0,040 m lang, deren Köpfe sämmtlich (mehrere auf einmal) durch Eintauchen in geschmolzenes Blei mit einem sie später vor der Säure schützenden Ueberzuge versehen worden sind. Wenn die Bleiwand vollständig an ihrer Stelle befestigt worden ist, so läßt man die Unterlage wieder herab, rückt sie um ihre eigene Breite fort, und macht ein zweites Stück Wand auf ihr fertig, und geht so vom einen bis zum anderen, bis man um die ganze Kammer herum ist. Nur für die Ecken zieht man es vor, einzelne Bleitafeln anzuwenden, welche die Ecke bilden, aber in derselben keine scharfe Kante, sondern eine sanfte Abrundung zeigen; sie sind so viel stärker. Der Zweck obigen Verfahrens ist der, das verticale Löthen auf ein Minimum zu reduciren, und es ist dem früher üblichen Verfahren bei weitem vorzuziehen, wonach jede einzelne Bleirolle in die Höhe gewunden, ihr Rand über die Oberschwelle gelegt und die Tafel durch ihre eigene Schwere aufgerollt wurde; dann mußte jede einzelne Tafel mit ihren Nachbaren vertical zusammengelöthet und die Laschen in ebenso unbequemer Weise aufgelöthet werden. Wenn es irgend angeht, richtet man die Nähte so ein, daß sie nicht hinter die Ständer fallen, damit man bei etwaigen Reparaturen leichter daran kommen kann; auch schon aus diesem Grunde ist es sehr empfehlenswerth, das Kammergerüst wie in Fig. 107 zu construiren, wo die Ständer überhaupt nicht das Blei berühren.

Die Laschen der Seitenwände müssen sich nach der Bauart des Gerüstes richten. Wenn dasselbe nur aus Verticalständern (natürlich zwischen Ober- und Unterschwellen eingezapft), aber ohne horizontale Querriegel besteht, so müssen die Laschen aus senkrecht stehenden Bleilappen bestehen, welche seitlich an die Ständer angenagelt werden (mit je fünf überbleieten Nägeln). Besser ist es schon, wenn die Lasche lang genug ist, um etwas über die Kante des Ständers herumgebogen werden zu können, wo dann zwei der Nägel nach vorn hin kommen (s. Fig. 115 oben). Solche Laschen kommen abwechselnd auf die eine und die andere Seite des Ständers, und zwar je eine auf 1,3 m Entfernung.

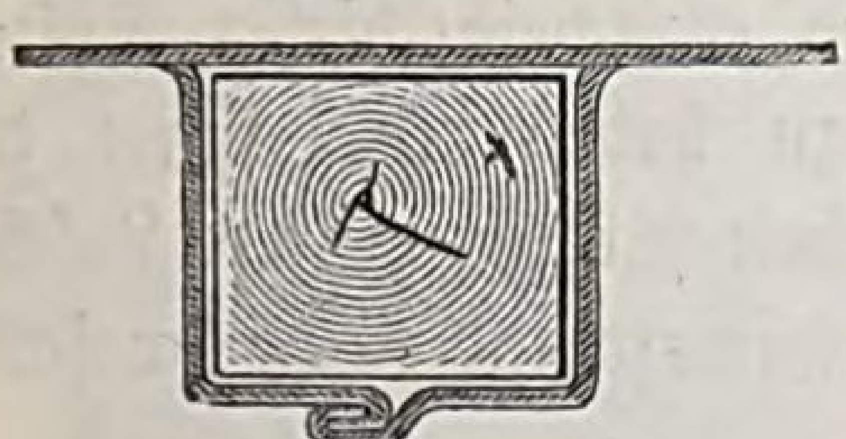
Fig. 115.



$\frac{1}{50}$

Bei beiden Einrichtungen kann die Kammerwand sich nicht der Temperatur entsprechend ausdehnen und zusammenziehen; dies bewirkt leicht Verziehen der Wände und Abreißen der Laschen, und es ist daher eine Einrichtung vorzuziehen, welche dieses ermöglicht. Es wird dann nämlich nur die oberste Lasche in dieser Weise festgenagelt; statt der unteren dienen zu beiden Seiten des Ständers angelöthete, etwas längere Bleistreifen, welche sich vorn über dem Ständer treffen und daselbst durch Falzen vereinigt sind (siehe Fig. 115 unten und Fig. 116). Ein Annageln findet gar nicht statt, und es gestattet diese Einrichtung der Wand sich an dem Ständer herauf und hinab zu bewegen, während doch die Steifigkeit der Wand noch erhöht wird, da sie an zwei Stellen festgehalten wird, wo es bei der ersten Einrichtung nur an einer geschah. Dies kostet freilich etwas mehr Blei und Arbeit als die einfachen angenagelten Laschen. In beiden Fällen ist die Höhe der Laschen etwa 0,20 m. Wenn aber das Kammergerüst mit horizontalen Querriegeln gebaut ist, so bringt man nur einige wenige (in manchen Fabriken gar keine) Verticallaschen an, sondern nur horizontale, welche sich um den Querriegel herumbiegen und an ihm festgenagelt sind, wie es Fig 117 (a. f. S.) zeigt, und zwar immer je zwei für jedes Feld, 0,15 m lang.

Fig. 116.



Diese Art der Befestigung der Bleiwände schützt sie bedeutend mehr vor Verziehen, als die verticalen Laschen, und überträgt das Gewicht in rationellerer Weise auf das Gerüst; außerdem gestattet sie auch das Blei von dem Holz weiter entfernt zu halten, da die Laschen etwas (nicht über 0,012 m) freien Raum

zwischen der Bleiwand und den Riegeln lassen können, ohne ihrer Tragkraft zu sehr zu schaden; in der Zeichnung ist dies auch angedeutet.

Fig. 117.

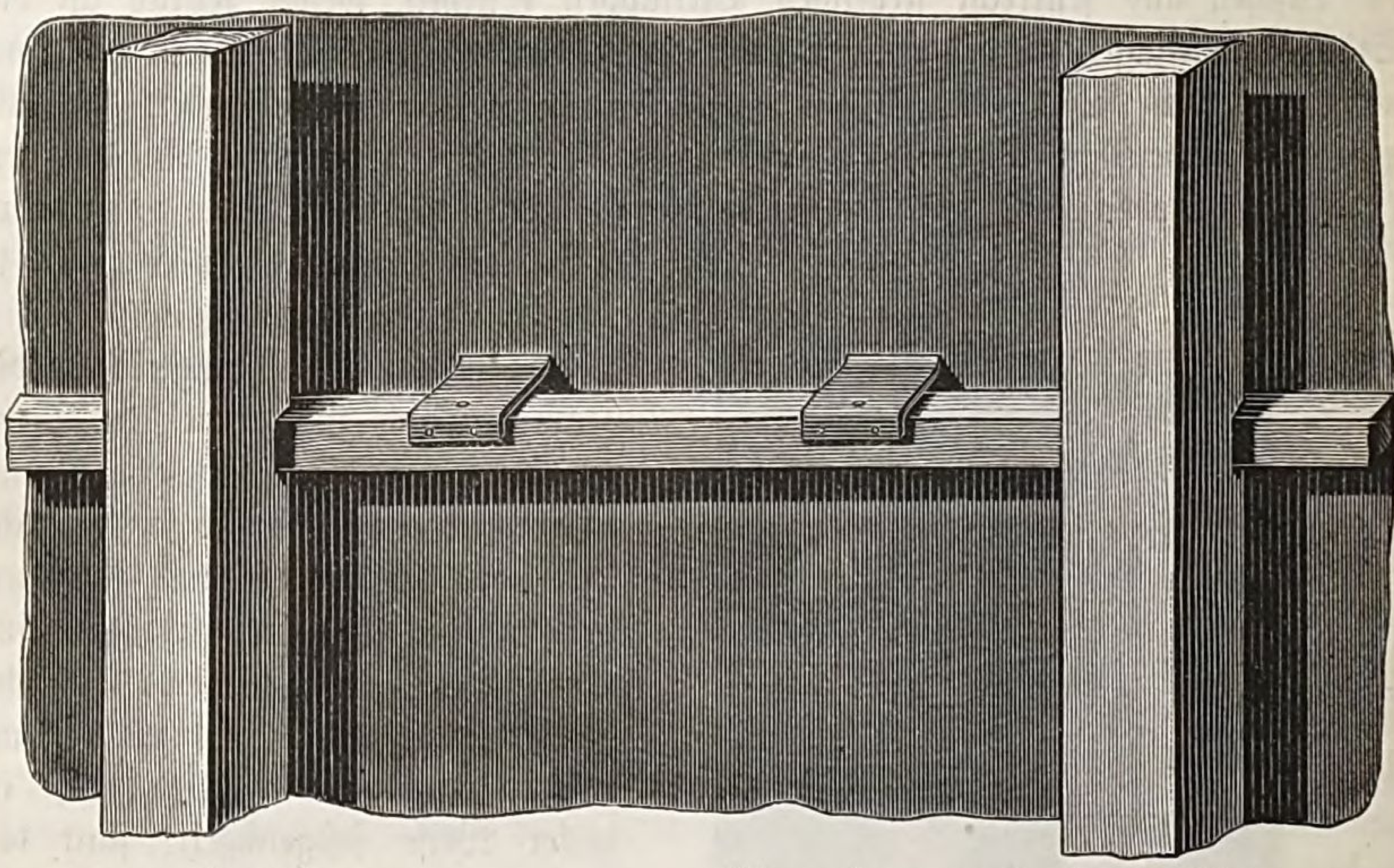
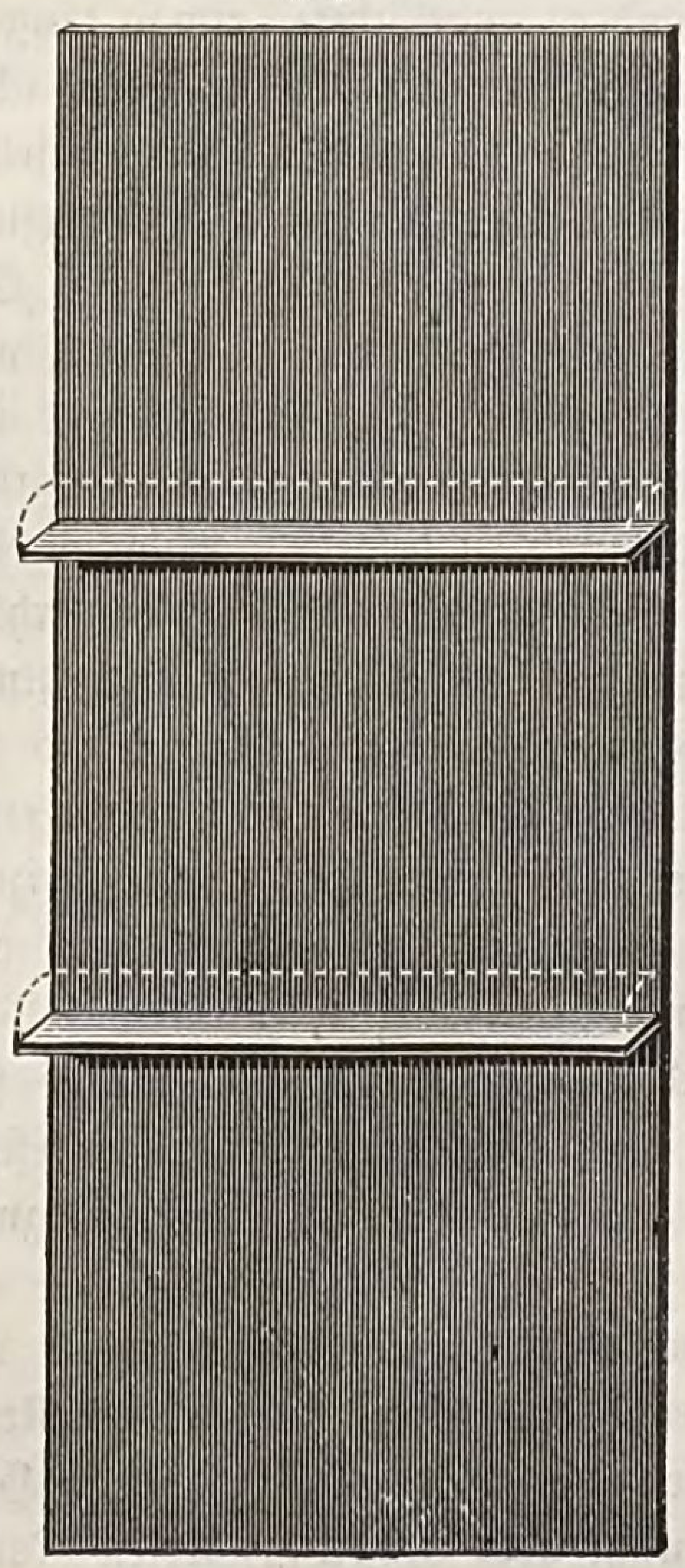


Fig. 118.

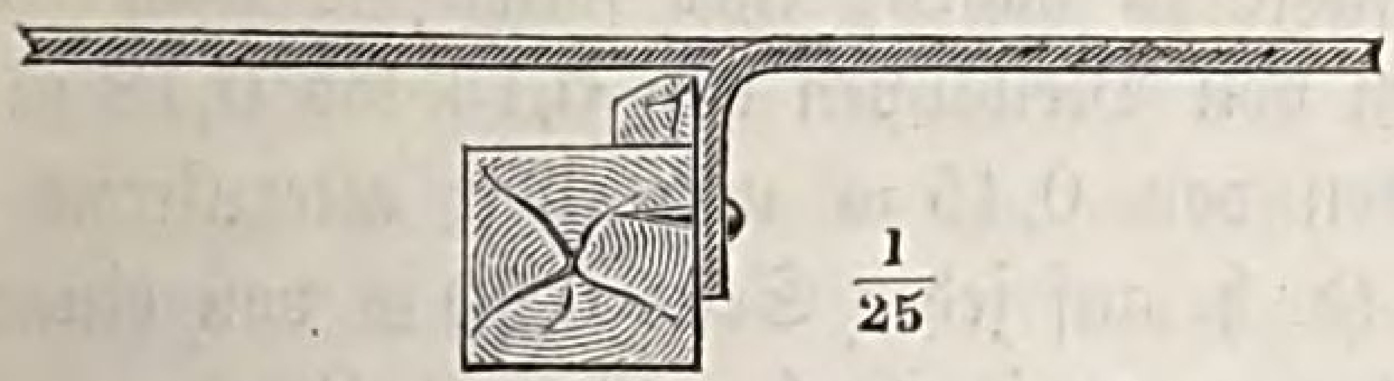


Man kann auch (nach Scheurer-Kestner, in Wurtz, Dict. d. Chim. III, p. 146) die Kammerseiten aus horizontalen Bleiplatten aufbauen, wobei der Ueberstand dann an Stelle der Laschen auf die horizontalen Querschwellen aufgenagelt wird, wie es Fig. 118 zeigt; man muß aber erst die ganze Höhe der Kammer fertig machen, das Ganze auf ein rundes Holz rollen und von der Höhe herab sich aufrollen lassen. Dabei wird nicht so viel Zug auf die Nähte ausgeübt, als wenn man dasselbe System auf der Länge nach herunterhängende Bleiplatten ausübt, indem jede Platte gerade an der Stelle unterstützt ist, wo der Zug eintreten würde, und es scheint dieses System vieles für sich zu haben; es erspart das Blei und die Arbeit für sämmtliche Laschen und giebt der Kammerwand eine sehr solide Unterstützung.

Mindestens ebenso solide ist das System, nach welchem die Bleikammern in Aussig gebaut sind. Dort sind gar keine Seitenlaschen vorhanden, sondern jeder Säule des Kammergerüstes entspricht ein der ganzen

Höhe der Kammer nach an diese angelötheter Bleistreifen (wohl der nach außen gerichtete Ueberstand), welcher seitlich an die Säule angenagelt ist; zwischen der letzteren und der Kammerwand befindet sich noch eine kleine Holzleiste, um den Luftzutritt zu dem Kammerblei möglichst zu vermehren. Fig. 119 zeigt dies deutlicher (im Horizontaldurchschnitt).

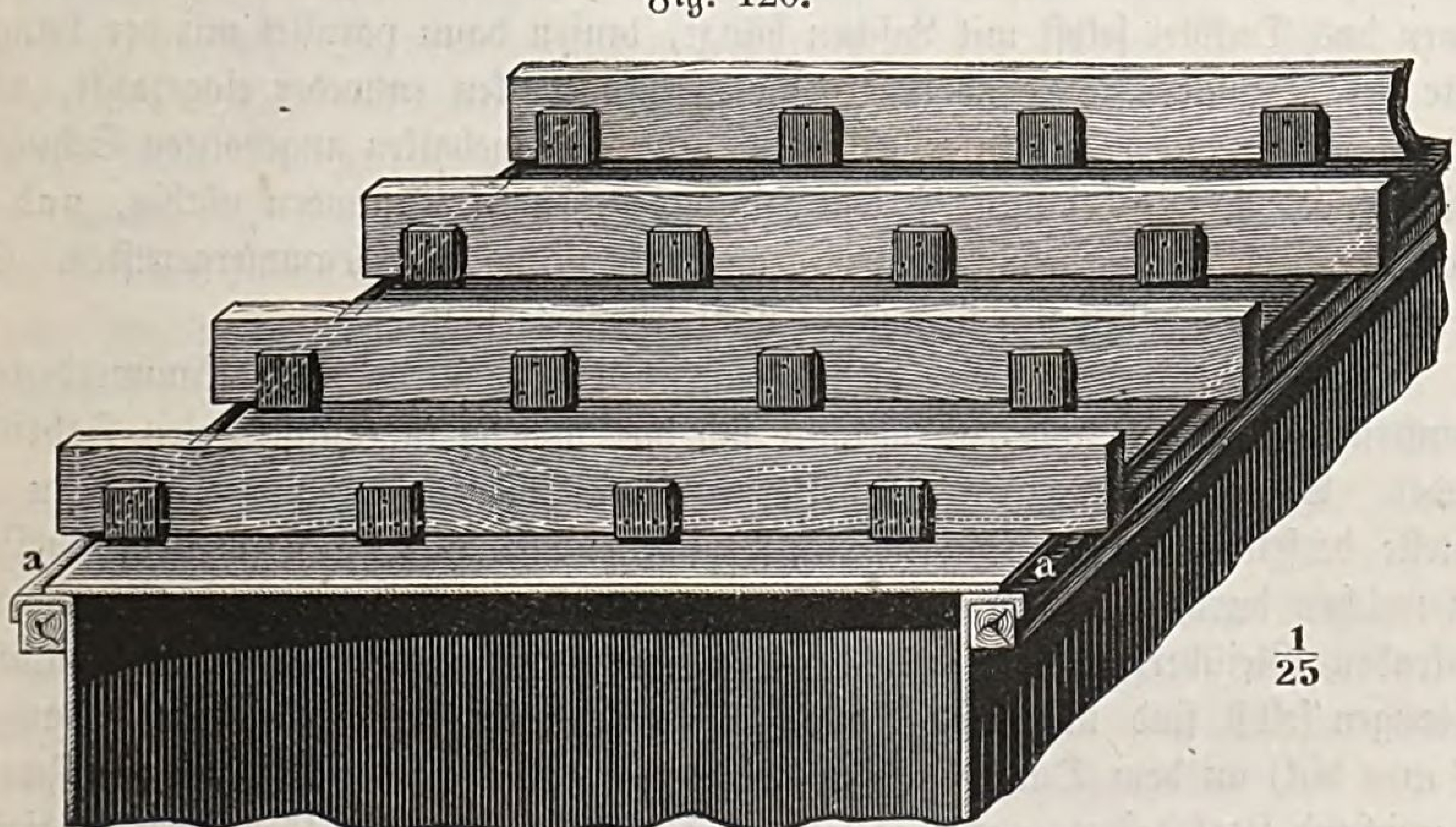
Fig. 119.



$\frac{1}{25}$

In dem zuerst beschriebenen, in England jetzt fast allgemein üblichen Falle löthet man meist nur etwa ein Meter der einzelnen Nähte, und zwar deren obersten Theil, zusammen, zu dem Zwecke, um lieber erst die Kammer abdecken und dann den übrigen Theil auch bei ungünstigem Wetter in Muße vollenden zu können. Man geht also zunächst zur Construction der Kammerdecke über. Dazu benöthigt man ein auf Rollen oder einfachen Holzwalzen bewegliches, temporäres Gerüst aus hohen, der Quere nach verbundenen Holzböcken, welches die Höhe und Breite der Kammer hat und in der Länge mindestens der Breite zweier, besser dreier Bleitafeln entspricht. Dasselbe wird innerhalb der Kammer zusammengesetzt, indem man durch Zurückbiegen einer Wandtafel Raum zum Einbringen der Balken gewinnt. Das temporäre Gerüst wird oben wieder mit einer ganz ebenen Dielung versehen und auf ihm werden nun die zur Kammerdecke dienenden Tafeln ausgebreitet. Dieselben haben zur Länge etwas mehr als die Kammerbreite, so daß sie an jeder Seite etwa 0,075 m überstehen. Sie reichen also nicht ganz so weit als der Ueberstand der Seitenwände (0,15), und es bleibt wieder eine zur Löthung passende Fuge, Fig. 120, *a*, welche recht stark verlöthet wird. Alsdann werden die Fugen der Tafeln selbst verlöthet und die Decklaschen sämmtlich

Fig. 120.



angelöthet. Die letzteren dienen dazu, um die Kammerdecke von oben an die sie tragenden Deckquerschwellen zu befestigen. Diese letzteren sind bei einer Kammer-

breite von 6 bis 8 m, 0,075 bis 0,110 m dick und 0,275 bis 0,30 m hoch, und liegen in Abständen von 0,37 bis 0,45 m von Centrum zu Centrum. Ihre Länge ist mindestens so groß, daß sie an die Außenseite der Deckschwellen des Seitengerüstes reichen, um mehr Auflage zu haben; eher sollen sie noch etwas hervorragen. Die Laschen selbst werden von Bleilappen von 0,15 bis 0,18 m im Quadrat gebildet, welche in Abständen von 0,45 m und zwar alternirend auf beiden Seiten der Querbalken stehen (d. h. auf jeder Seite 0,90 m von einander entfernt). In anderen Fabriken hat man weniger aber längere Lappen. Sie werden senkrecht aufgebogen, und an die mit der hohen Kante darüber gelegten Deckschwellen mit je fünf überbleieten Nägeln angenagelt. Wenn alles dies fertig ist, so trägt die oberste Balkenlage, die Deckschwellen, mit Hülfe der Laschen das Blei der Kammerdecke, und sie selbst ruhen wieder ihrerseits auf dem Seitengerüst, obwohl von unmittelbarer Berührung mit demselben durch den Ueberstand der Kammerwände getrennt.

Die Deckbalken selbst werden, um nicht umzukanten, durch einige darüber genagelte Bretter mit einander verbunden, welche zugleich Gänge über den Kammern bilden. In solchen Fabriken, welche ihre Kammern unter Dach haben, legt man meist wieder starke Längsschwellen darüber, verbindet die Deckbalken durch eiserne Krampen damit und hängt das Ganze an dem entsprechend stark zu construirenden Dachstuhl auf. Es scheint aber, als ob es auch bei überdachten Kammern sicherer wäre, die Kammerdecke von etwaigen Bewegungen des Dachstuhles unabhängig zu erhalten.

Wo die Breite der Kammer zu groß ist, als daß man einfache Deckquerschwellen anwenden könnte, muß man zwei Längen derselben mit einander verspleißen und durch ein Sprengwerk nach den Regeln der Zimmerkunst dabei absteifen; dabei können dann die nach Art von Hängewerken versprengten Trägerbalken quer über die Kammerbreite laufen, und die eigentlichen Deckschwellen, an denen das Deckblei selbst mit Laschen hängt, laufen dann parallel mit der Längsseite der Kammer, und sind in die queren Tragebalken entweder eingezapft, oder was stärker ist, sie ruhen in gußeisernen, an die Tragebalken angebolzten Schuhen. Dies ist jedoch nur bei unter freiem Himmel stehenden Kammern nöthig, und ist nicht gerade sehr angenehm, wegen großer Belastung des Kammergerüstes. So weite Kammern haben sich überhaupt nicht bewährt (s. u.).

Ganz verschieden von dem beschriebenen System der Kammerdecken-Construction ist ein anderes, welches sich hier und da in continentalen Fabriken findet. Es sind dabei gar keine hölzernen Deckschwellen vorhanden, sondern an Stelle derselben dünne Stangen von Rundeisen, etwa 13 mm im Durchmesser, an welchen durch einen an beiden Seiten verlötheten, fast die ganze Stange bedeckenden Bleiüberzug die Decke der Kammer befestigt ist. Diese horizontalen Stangen selbst sind in kurzen Abständen durch noch dünnere verticale Stangen (7 mm dick) an dem Dachgebälke aufgehängt, welches natürlich zu diesem Zwecke hinreichend stark genug construirt sein muß. Bei unbedachten Kammern ist dieses System an sich nicht möglich.

Der Boden der Kammer wird immer bis zuletzt aufgespart und kommt es wohl selten mehr vor, in England niemals, daß man, nach älteren Vorschriften,

ihn zuerst fertig macht, und dann mit Brettern, Stroh u. dergl. gegen die Beschädigungen durch die inneren Gerüste, die Werkzeuge ꝛc. zu schützen sucht, statt ihn eben einfach erst dann anzulegen, wenn alles Uebrige fertig ist. Man findet den Boden nicht in allen Fällen gleich construirt. In manchen Fabriken ist er an die Seitenwände ringsherum angelöthet, und es sind nur an einzelnen Stellen passende Oeffnungen zum Abziehen der Säure, zum Entnehmen der Proben ꝛc. vorhanden In der großen Mehrzahl der Fabriken (allgemein in England und Frankreich) ist der Boden von den Seiten unabhängig und bildet ein enormes Bassin mit aufstehenden Rändern, in welches die Seitenwände hinabhängen, wobei durch die Bodensäure, in welche die letzteren eintauchen, ein hydraulischer Verschluß für das Gas gebildet wird. Das letztere System gestattet den Kammerwänden sich je nach der Temperatur beliebig auszudehnen und zusammenzuziehen, und macht zugleich die Bodensäure auf allen Seiten zugänglich, so daß man es meistens trotz des größeren Aufwandes an Blei vorzieht. Sehr häufig wird der hervorstehende Rand, den man, um genügenden Raum für die Säure zu haben, nicht unter 0,35 m hoch machen sollte, aus einem doppelt so breiten Bleistreifen durch Aufbiegen gemacht, wobei dann 0,35 m Breite horizontal zu liegen kommen und schon einen Theil des Bodens bilden; der letztere wird dann durch Zusammenlöthen mit anderen Bleiplatten vollends fertig gemacht. Dies ist für die Löther etwas bequemer, als die Platten ganz über die Breite der Kammer inclusive des Aufstandes zu nehmen und letzteren im Ganzen aufzubiegen. Es ist ungemein zu empfehlen, den Aufstand nicht lose zu lassen, wobei er sich sehr leicht durch den Seitendruck der Säure ausbaucht und senkt, sondern rings um den Kammerboden ein 0,025 m dickes Brett zu stellen, über dessen Rand der Aufstand herumgebogen und außen mit überbleieten Nägeln festgenagelt wird. Dies zeigt Figur 121 (a. f. S.).

In manchen Fabriken wird der Boden durch angelöthete Scheidewände, welche die ganze Höhe des Aufstandes haben müssen, in mehrere (zwei bis vier) Theile getheilt, um bei etwa vorkommenden Reparaturen des Bodens die Kammer nicht ganz von Säure entleeren zu müssen. In den allermeisten Fällen thut man dieses nicht, denn jene Einrichtung hindert die freie Circulation der Säure, und ist darum nicht nöthig, weil der Boden der Kammer gerade derjenige Theil ist, welcher am allerwenigsten leidet und bis zu Ende aushält, ausgenommen den Fall einer groben Verletzung durch Salpetersäure u. dergl., der überhaupt nicht vorkommen sollte.

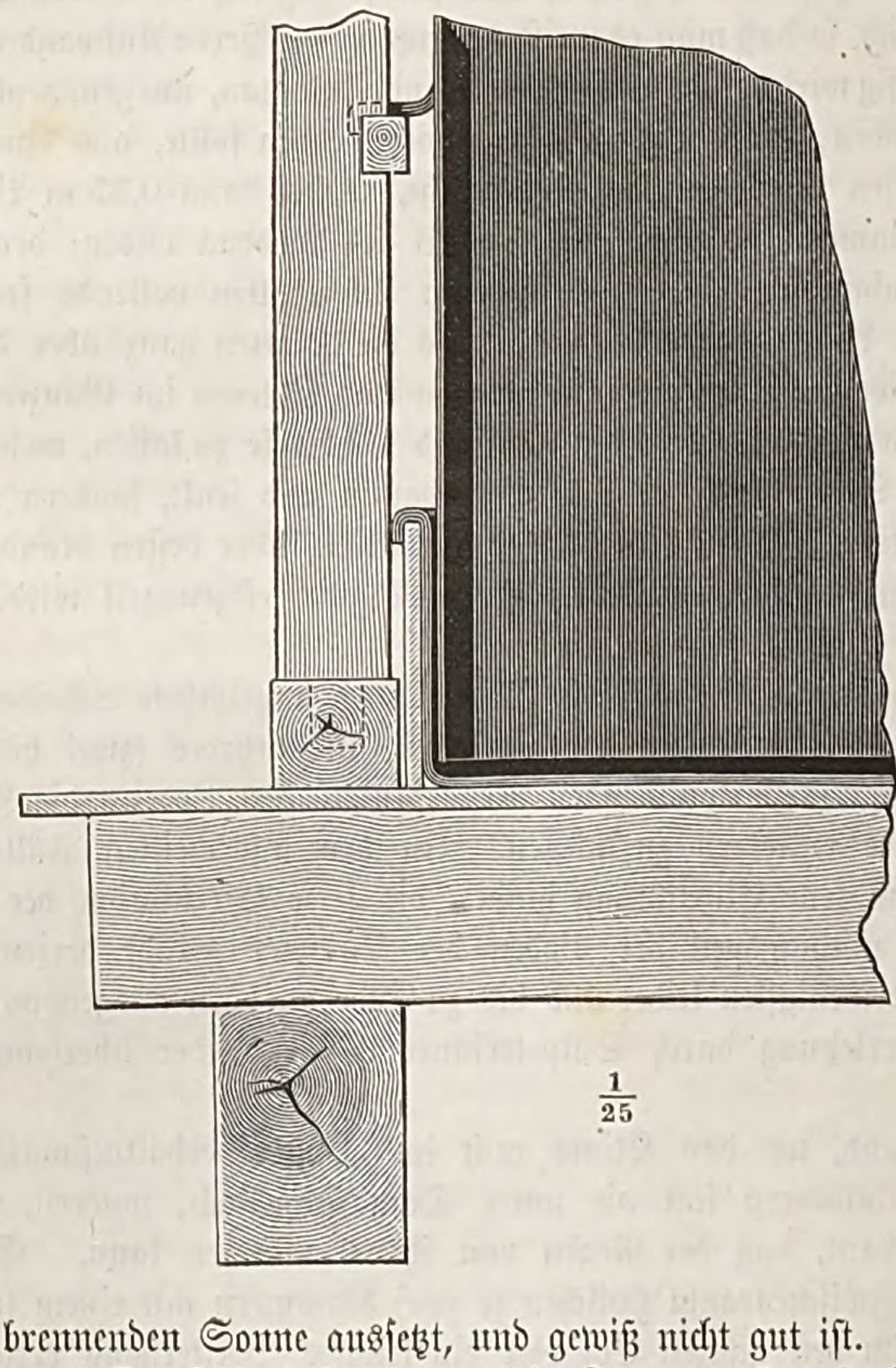
In England, wo das Klima auch im Winter verhältnißmäßig milde ist, werden die Bleikammern fast nie unter Dach aufgestellt, sondern, wie oben beschrieben, so gebaut, daß der Regen von ihnen ablaufen kann. Es muß aber auch dann der Zwischenraum zwischen je zwei Kammern mit einem leichten Dache versehen, und um den ganzen Complex ein leichtes Bretterhaus errichtet werden, hauptsächlich, weil sonst bei heftigem Winde die Kammerseiten von dem Gerüste abgerissen werden würden und eine Kammer ganz niedergeworfen werden könnte. Man versieht diese Bretterhäuser mit Fenstern oder mit nach dem Winde stellbaren Jalousie-Oeffnungen. Sie werden in dem Winde ausgesetzten Gegenden immer zuerst gebaut, sobald die Kammerfundamente und das Holzgerüst fertig sind, aber ehe noch das Blei an die letzteren befestigt wird, weil während des Baues

die unvollendete Kammer noch viel mehr dem Umreißen durch einen Windstoß ausgesetzt ist, als nach ihrer Vollendung.

Bei der englischen Einrichtung sind also die Kammerdecken einerseits der Sonnenhitze im Sommer und dem Schnee im Winter ausgesetzt; man kann dies aber ohne Gefahr thun, weil beides höchst selten im übermäßigen Grade vorkommt. Auch die Seiten der Kammern sind in den dem Winde weniger ausgesetzten Gegenden daselbst öfters ohne Schutz vor dem Wetter, aber nie in gut eingerichteten Fabriken.

In Südfrankreich sind umgekehrt die Kammerdecken immer durch ein Ziegeldach vor der Sonne und dem Regen geschützt; dagegen sind die Seiten stets frei,

Fig. 121.



was sie der brennenden Sonne aussetzt, und gewiß nicht gut ist. In Nordfrankreich, Belgien und Deutschland findet man die Kammern stets in Gebäuden, meist sehr leichter Construction, völlig eingeschlossen.

Es bliebe noch übrig, etwas über die Erneuerung der Kammer zu sagen. Am meisten wird bei einem Kammersystem die erste Kammer in Anspruch genommen, und es wird daher dieselbe auch wohl von etwas stärkerem (3 mm) Blei als die folgenden (2,6 mm) gemacht, um ebenso lange zu dauern. Eine Kammer

wird sehr viel länger dauern, wenn das Gerüst so solide gemacht ist, und die Laschen so gut angelöthet und angenagelt, und so zahlreich sind, daß kein Abreißen derselben eintreten kann. Sollte ein solches vorkommen, so müssen sie sofort wieder reparirt werden; nirgends wohl kommt das englische Sprichwort so zur Geltung: „a stitch in time saves nine“, das ist „Ein Stich zur rechten Zeit erspart neun.“ Wenn man mit der Reparatur zu lange wartet, so faltet sich das Kammerblei, durch sein eigenes Gewicht gezogen, unregelmäßig zusammen, und die Kammer wird dann viel früher arbeitsunfähig. Ganz besonders muß man aber auch darauf achten, daß die am meisten dem Angriff von Säure ausgesetzten Theile des Gerüstes sorgfältig nachgesehen und nöthigenfalls sofort ausgebessert oder erneuert werden, ehe die davon abhängigen Theile der Bleikammer selbst ihren Halt verloren haben und zusammengesunken sind. Dies wird am meisten nöthig sein an den Ein- und Austrittsstellen der Verbindungsröhren, an den Stellen, wo Säure abgehebert wird ꝛc. Vor allem ist es auch nöthig, sich gegen den Wind zu schützen, und etwa defecte Stellen in der betternen Behausung und dem Dache der Kammern prompt auszubessern; ein heftiger Sturm kann die Laschen von einer ganzen Kammerseite auf einmal abreißen, resp. das ganze Gerüst schief drücken. Um immer gut nachsehen und repariren zu können, soll man mit der Breite der Gänge um und zwischen den Kammern nicht zu sehr geizen; 1,5 m wird dazu wohl immer ausreichen.

Unter normalen Umständen kann man annehmen, daß eine Kammer durchschnittlich 8 bis 10 Jahre dauern wird, wobei sie natürlich in den letzten Jahren schon viel Reparaturen durchzumachen haben wird. Bei im Freien befindlichen Kammern pflegt die Decke zuerst schadhaft zu werden, dann die in die Bodensäure eintauchenden Ränder und die schmalen Seiten; der Boden bleibt bis zuletzt dicht, außer wenn Salpetersäure an ihn gekommen ist; letzteres kann bei fehlerhaftem Betriebe gerade auch in der letzten Kammer vorkommen, wo bei zu großer Verdünnung sich Salpetersäure neubilden kann.

Wenn eine Kammer so viel Reparaturen und neue Flecke kostet, daß es nicht mehr lohnend erscheint, und namentlich wenn man trotz alledem das Entweichen von Gas daraus nicht mehr hindern kann, weil der Löcher und Risse zu viele sind, dann ist es sehr schlechte Oekonomie, sie nicht sofort abzureißen, denn das Ausbringen an Säure wird darin ebenfalls sehr schlecht sein. Man stellt dann eine temporäre Verbindung zwischen den beiden sie auf beiden Seiten einschließenden Apparaten her, arbeitet zunächst alle in der Kammer befindliche Säure auf, soweit sie auslaufen will, schneidet ein Loch in ihre Seite und läßt durch mit Gummistiefeln versehene Leute den auf ihrem Boden befindlichen S c h l a m m auf eine Stelle zusammenschaufeln, wobei man gewöhnlich noch eine ziemliche Menge von Säure aus ihm ablaufend bekommen wird. Darauf schafft man den Schlamm heraus; am einfachsten, wenn der Raum unterhalb der Kammer frei ist, indem man einen durch Lehmdämme abgegrenzten Raum herstellt, ein Loch in den Kammerboden schneidet und den Schlamm herunterkehrt. Geht dies nicht an, so muß man ihn in viel mühsamerer Weise seitlich aus der Kammer herausschaffen, wobei man ihn gewöhnlich erst mit Sägespänen verdickt, wohl auch mit Wasser etwas abwäscht und die resultirende verdünnte Säure irgendwie verwendet. Jeden-

falls wird der Schlamm dann in einem Flammofen getrocknet, zuweilen mit Zusatz von etwas Kalkhydrat, um das Entweichen von sauren Dämpfen zu verhindern. Gewöhnlich verbreitet die Operation trotzdem einen sehr unangenehmen Geruch, wohl von Arsen, Selen ꝛc. Der getrocknete Schlamm, dessen Hauptbestandtheil Bleisulfat ist, wird entweder in einem kleinen Schachtofen mit Kokes auf metallisches Blei verschmolzen, oder, was sich meist besser lohnen wird, an Bleihütten abgegeben.

Nach dem Herausschaffen des Bleischlammes wird das Kammerblei von dem Gerüst abgelöst und die ganzen, guten Stücke als Walzblei für spätere Verwendung zusammengerollt; das dazu nicht taugliche wird in einem eisernen Kessel geschmolzen und nach Abschäumen des Gekrätzes in die gewöhnlichen Formen gegossen und an die Bleiwalzwerke abgegeben; diese haben gerade das von den chemischen Fabriken kommende unreine Blei gern für Herstellung von Blei zu anderen chemischen Zwecken. Bei Zusammenrechnung des erhaltenen Bleies, Gekrätzes und Bleisulfates wird man ungefähr neun Zehntel oder noch mehr des ursprünglichen Kammergewichtes wieder erhalten; der Rest ist mit der fabricirten Säure in einer oder der anderen Gestalt fortgegangen.

Wenn das Kammergerüst sehr solide gebaut war, so verträgt es gewöhnlich, mit einigen Ausbesserungen und Auswechselungen schadhafter Balken, die Errichtung einer zweiten, manchmal sogar einer dritten, Bleikammer. Natürlich wäre es auch hier schlechte Oekonomie, wenn man irgend einen Zweifel hegt, ob das Gerüst auch lange genug dauern wird, die Gefahr zu laufen, eine Kammer vor ihrer Zeit, also ehe das Blei abgenutzt ist, nur des Gerüstes wegen abreißen zu müssen.

Was die Größe der Kammern betrifft, so wechselt diese ganz außerordentlich. Ganz abgesehen von den „Tambours“ und „Vorkammern“ des französischen Systems, welche neuerdings mehr abkommen, findet man als eigentliche Hauptkammern solche von nicht mehr als 300 cbm, dagegen andere von 4000 cbm. Die kleinen Kammern werden jetzt gar nicht mehr als Hauptkammern gebaut und man kann für den gewöhnlichen Inhalt einer Schwefelsäurekammer jetzt 800 bis 2000 cbm annehmen, und zwar eher nach der größeren als nach der kleinen Seite hin. Die kleinen Kammern kosten eben verhältnißmäßig sehr viel mehr und gewähren durchaus keine entsprechenden Vortheile.

Ueber die Gestalt der Kammern ist man ziemlich einverstanden. An einigen Orten hatte man sie, um Blei zu sparen, fast cubisch gemacht, und es giebt solche Kammern von 18 m Breite und fast ebenso viel Höhe. Aber nicht allein verursacht dies große Schwierigkeiten in der Construction des Holzgerüstes, sondern, was viel schlimmer ist, in einem so großem Raume findet die Mischung der Gase zu unvollkommen statt, und man erhält in der That in solchen Kammern ein erheblich geringeres Ausbringen an Schwefelsäure als in gewöhnlichen. Es werden daher solche cubische Kammern wohl nirgends mehr neu angelegt.

Andererseits gingen früher sehr viele Fabrikanten von dem Gedanken aus, die Entstehung der Schwefelsäure in der Bleikammer sei ein Condensations-Proceß und werde daher durch Vergrößerung der Oberfläche, wie andere ähnliche Processe, befördert. Dies ist nun freilich eine ganz schiefe Auffassung. Bei einem

eigentlichen Condensationsprocesse handelt es sich darum, den Dampf einer Substanz durch Berührung mit abkühlenden Oberflächen zu einer tropfbaren Flüssigkeit zu verdichten; dagegen beim Schwefelsäureproceß kann das Product, die Schwefelsäure, in der Kammer überhaupt gar nicht im dampfförmigen Zustande vorkommen, weil die Temperatur in derselben viel zu niedrig dazu ist; gleich bei ihrer Bildung muß sie vielmehr als Flüssigkeit entstehen und in Form eines Regens zu Boden fallen, und dies wird sie an allen Stellen der Kammer gleichmäßig thun, in der Mitte nicht weniger als dicht an den Wänden. Directe Beobachtungen haben dies auch ganz bestimmt bestätigt.

Früher also, ehe der eigentliche Sachverhalt von allen Fabrikanten verstanden wurde, bemühten sie sich, die Oberflächen zu vergrößern, und daraus entstanden kostspielige und complicirte Structuren, wie Glaswände in den Kammern, welche doch wegen ihrer Instabilität häufig bald zusammenfielen, ohne daß man es wußte (s. weiter unten) u. dergl. mehr.

Eine andere Einrichtung von Ward (Richardson und Watts, Bd. V, S. 213) besteht (für Verbrennung von sieben Tonnen Pyrit täglich) in einer Art Vorkammer, 19,2 m lang, 4,8 m hoch und 6,0 m breit, zum Mischen der Gase und Einführung von Dampf, gefolgt von einer Kammer (oder vielmehr einem Canale), 60 m lang, 0,9 m breit und 0,9 m hoch, welcher auf eine Länge von 7,5 m mit Glastafeln fast ausgefüllt ist; die Tafeln liegen horizontal und werden durch Streifen von Glas in einiger Entfernung von einander gehalten, um die Gase durchpassiren zu lassen (ausführliche Uebersetzung des Obigen in Bode's Uebersetzung der öfters citirten Schrift von H. A. Smith, S. 75). Die Ansicht Ward's war, daß sich auf diesen Tafeln (statt deren man auch Röhren anwenden kann) nitrose Schwefelsäure condensiren und der schwefligen Säure eine große Oberfläche bieten würde. Von einem Erfolge hat aber nichts verlautet.

Aus ähnlicher Tendenz hervorgegangen, wie Ward's Vorschlag, ist der von Gossage (und vielen Anderen) gemachte und öfters praktisch ausgeführte, die Kammern ganz oder theilweise mit Kokes zu füllen, resp. an das Ende der Kammern besondere Kokesthürme zu legen, um eine bessere Mischung und Reaction der Gase auf einander zu erzielen. Selbstredend hoffte man durch die Füllung mit Kokes an Kammerraum zu ersparen; sonst hätte sie ja gar keinen Zweck und würde nur zur Verunreinigung der Säure dienen. Aber, wie es scheint, ist der gehoffte Erfolg nicht erreicht worden; man erspart nicht an Kammerraum, und, wie Bode berichtet (Dingl. Journ. CCXVII, S. 301), hat eine Fabrik, welche ihre Kammern mit Kokes gefüllt hatte, dies wieder aufgegeben. In England ist es allerdings früher, ehe der Gay-Lussac-Thurm allgemein eingeführt war, sehr gewöhnlich gewesen, zwischen die letzte Kammer und den Schornstein (oder an Stelle eines solchen) einen Bleithurm zu legen, dem man etwa 1 m Weite und sehr verschiedene Höhe gab, von 3 bis 10 m und darüber; er war mit Kokes gefüllt und entweder mit einem Wasserstrahl von oben, oder mit einem kleinen Dampfstrahl, oder mit beiden, versehen. Man wollte dadurch mehr die mechanisch mitgerissene Schwefelsäure ꝛc. zurückhalten, und die meisten, welche einen solchen Thurm anwendeten, glaubten wohl nicht dadurch etwas Erhebliches an Kammerraum ersparen zu können.

Auf demselben, völlig irrigen Princip, daß die Bildung der Schwefelsäure eine Oberflächencondensation sei, beruht auch das von Hemptinne vorgeschlagene Kammersystem, welches später im Zusammenhange mit seinen Vorschlägen zur Concentration der Schwefelsäure in dem betreffenden Capitel beschrieben werden soll.

Ferner gehört dahin der Apparat von Verstraet (Bull. Soc. d'encourag. 1865, p. 531; Dingl. Journ. CLXXIX, 63; Wagner's Jahresber. für 1855, 226), welcher einige Zeit lang im Großen in Paris thätig war, aber als ganz unpraktisch aufgegeben werden mußte. Der Apparat bestand aus einer Anzahl von Steinzeugballons ohne Boden, bedeckte 40 qm Grundfläche, kostete nur 7000 Frcs. und sollte täglich 1000 kg Säure von 50° B. liefern. Es waren zwölf Säulen von je fünf Ballons über einander vorhanden, gefüllt mit Kokesstückchen, und durchzogen von der schwefligen Säure rc. der Röstöfen; die Salpetersäure fließt als Regen über eine der Säulen herab, begegnet dem schwefligsauren Gase, und die resultirende Säure wird in regelmäßiger Abwechselung durch die anderen Säulen laufen gelassen. Das Nähere über den Apparat sehe man in den obigen Quellen nach.

Dem gleichen Principe der Oberflächenwirkung entspringt der Schwefelsäureapparat von Lardani und Susini (Bull. Soc. chim. VIII, 295; Dingl. Journ. CLXXXVII, S. 521; Wagner's Jahresber. f. 1868, S. 169); seine wesentliche Eigenthümlichkeit bildet ein „Reactionsapparat", dessen unterer Raum mit Schwefelsäure angefüllt ist, auf der sich eine dicke Schicht Salpetersäure befindet, während der obere durch Siebplatten davon getrennte Raum mit in Wasser getränkten Bimssteinstücken erfüllt ist; die Salpetergase werden in einem ebenfalls mit Bimsstein- oder Kokesstückchen gefüllten Röhrenapparat durch überschüssige Luft und Wasser zu Salpetersäure regenerirt und diese wieder in den Reactionsapparat eingeführt.

Allerdings ist darauf zu achten, daß die Gase in der Kammer Gelegenheit haben, sich vollständig mit einander zu mischen, und die gewöhnliche Gestalt der Kammern ist aus dieser Bedingung hervorgegangen. Man baut sie nämlich meist von mäßiger Höhe und Breite, etwa 5 bis $6^1/_2$ m hoch und 6 bis 8 m breit, aber von großer Länge, 30, 50, selbst 100 m lang (Hasenclever erwähnt eine von ihm gebaute Kammer von 10 m Breite, 10 m Höhe und 40 m Länge). Indem die Gase auf der einen schmalen Seite eingeführt und auf der anderen ausgeführt werden, und somit durch die ganze Länge der Kammer hindurchströmen, müssen sie sich vollkommen mischen; die gewünschten Reactionen sollen mit solcher Vollständigkeit vor sich gehen, daß am Ausgange der Kammer gar keine schweflige Säure mehr übrig ist. Gewöhnlich vertheilt man allerdings, namentlich bei größeren Systemen, den Reactionsraum auf mehrere Kammern, aber es ist dies nicht unbedingt nöthig, und gute Resultate werden auch mit einer einzigen Kammer erreicht, wenn sie nur lang genug ist.

Der öfters angeführte englische Chemiker H. A. Smith hat in seiner Broschüre (The Chemistry of Sulphuric Acid Manufacture 1873, deutsch von Fr. Bode, mit werthvollen Zusätzen: Die Chemie der Schwefelsäurefabrikation, Freiberg 1874) zu beweisen gesucht, daß man sich in Beurtheilung der Vorgänge im Innern der Schwefelsäure-Kammern bislang vollständig geirrt habe; die Schwefelsäure-

bildung gehe ganz wesentlich nur in einer Höhe von 1 bis 2 oder $2^1/_2$ m vor sich und aller darüber befindliche Raum diene nur als ein Behälter für die Gase, in welchem aber keine Reactionen vor sich gingen. Smith hat dies zum Theil aus Temperaturbeobachtungen geschlossen, wobei er aber von der der gewöhnlichen Ansicht widerstreitenden und von ihm durchaus nicht hinlänglich erwiesenen Annahme ausging, daß die zur Schwefelsäurebildung günstigste Temperatur bei 94° C. anfange; bis zur Bestätigung dieser allen übrigen Beobachtungen entgegengesetzten Behauptung durch viel mehr und gründlichere Versuche als Smith angestellt hat, kann also seine Beweisführung nicht als gültig betrachtet werden. Smith hat nur zwei Versuche (Seite 54) über den Einfluß der Temperatur auf die Schwefelsäurebildung angestellt und zwar von der rohesten qualitativen Art, nur je nach dem Auftreten und Verschwinden von rothen Dämpfen, ist aber kühn genug, daraus den obigen Schluß mit apodiktischer Bestimmtheit zu folgern. Er machte nun eine Anzahl von Versuchen mit Thermometern, welche in den Höhen von 1) 7,2 m, 2) 4,5 m, 3) 2,4 m und 4) 0,9 m über dem Kammerboden aufgestellt waren; dabei fand er die Temperatur der ersten Höhe sowie die der zweiten ziemlich constant = 130° F. (= 54,4° C.), also die nach allen anderen Ansichten gerade günstigste Temperatur zur Schwefelsäurefabrikation, und doch schließt er, gestützt auf obige zwei rohen, völlig der Beweiskraft entbehrenden Versuche, „daß dieser Theil der Bleikammern keinen Condensationsraum, sondern lediglich einen Behälter für die Gase abgiebt“ (S. 58). Bei der dritten Höhe findet er so ungleiche und anomale Temperaturen, daß man gar nicht begreift, warum er denn diese Höhe schon als „Condensationsraum“ ansieht, und erst bei der geringsten Höhe von 0,9 m über dem Boden kommt die Temperatur in der Hälfte der Kammerlänge seiner Normaltemperatur von 93,3° näher; sinkt aber bald hinter der Hälfte der Kammerlänge ganz plötzlich herab, um schließlich auf 48,9° C. zu fallen. Alles dies stört Smith nicht, an seinem absolut aus seiner eigenen Phantasie geschöpften Princip festzuhalten, daß 200° F. (= 93,3° C.) die Normaltemperatur für den Schwefelsäureproceß sei und daß sie nur in geringer Entfernung über dem Kammerboden vorherrschend sei. Daß die Temperaturbeobachtungen von Schwarzenberg (siehe unten S. 269), auch wenn man die niedrigere Anfangstemperatur bei der Verbrennung von Schwefel in Rechnung zieht, den seinigen direct widersprechen, also auch das letzte Fundament seiner Behauptungen auf sehr schwachen Füßen steht, ist ihm wahrscheinlich unbekannt geblieben, obwohl Schwarzenberg's Werk vier Jahre vor der Originalausgabe von Smith's Broschüre erschienen ist. Meine Erkundigungen in solchen Fabriken, wo man Beobachtungen darüber angestellt hat, weisen ebenfalls übereinstimmend darauf hin, daß die Temperatur oben in der Kammer höher als unten sei, also gerade das Gegentheil von dem, was Smith behauptet.

Noch schlimmer aber steht es um eine andere Art der Beweisführung, welche Smith versucht hat, nämlich der Ermittelung der Menge von Schwefelsäure, die sich in verschiedenen Höhen der Kammer bildet. Er begeht hier einen ganz groben Irrthum, welcher gleich beim Bekanntwerden seiner Schrift von vielen Technikern herausgefunden und belächelt worden ist, obwohl dem Verfasser nur eine ausdrückliche Hervorhebung desselben bekannt ist, nämlich diejenige von Hasenclever in

Hofmann's amtlichem Bericht, 1875, I, S. 179. Smith will beweisen, daß die größte Menge der Schwefelsäure dicht über dem Kammerboden gebildet werde, und stellt daher in der Kammer zwei mit einem äußeren Gefäße verbundene Sammler (wie sie später beschrieben werden sollen), den einen 1,2 m, den anderen 4,8 m über dem Kammerboden auf. „Nachdem“ (ich citire immer Bode's Uebersetzung, S. 43) „der Apparat (d. h. der obere) neun Tage in dieser Weise gestanden hatte, war der Säurestand in dem äußeren Gefäße nur um $1/_{16}$ Zoll gewachsen, während bei Aufstellung des Apparates bei 4 Fuß (= 1,2 m) über dem Kammerboden reichlich und regelmäßig Säure gebildet wurde.“ Hier übersieht aber Smith, daß die in der Kammer gebildete Schwefelsäure zu Boden fällt, daß also ein Sammler dicht über dem Boden nicht nur diejenige Schwefelsäure auffammeln wird, welche sich unmittelbar über ihm bildet, sondern alle die, welche in der ganzen Höhe der Kammer vertical über ihm gebildet worden ist. Ganz selbstredend muß er also um so mehr Säure zeigen, je tiefer er steht. Aus demselben Grunde sind auch die darauf folgenden quantitativen Bestimmungen der Schwefelsäure ganz werthlos, und selbst sie beweisen, daß noch 6 m über dem Boden, also in einer viel größeren Höhe, als Smith sie statuirt, sich noch reichlich Schwefelsäure bildet. Am sichersten aber wird Smith's Theorie durch seine eigenen Bestimmungen der schwefligen Säure in dem aspirirten Gase widerlegt. Hier, wo es sich um ein Gas handelt, konnte die eben berührte Fehlerquelle nicht mitspielen, und in der That finden wir auch, daß 12 m vom Eintritt der Gase die Mischung der Gase eine fast vollkommene ist, und der Gehalt der Kammergase an schwefliger Säure in 0,9 und 4,5 m über dem Boden fast ganz gleich ist, während nach Smith's Theorie unten viel weniger davon als oben gefunden worden sein sollte. Die Unterschiede zwischen den beiden Curven auf S. 39 sind höchst unbedeutend; an mehreren Stellen stoßen sie fast zusammen und an einer Stelle überkreuzen sie sich sogar. Bei der „Salpetersäure“, worunter Smith augenscheinlich hier alle Stickstoffsäuren zusammenfaßt, liegt das Verhältniß ähnlich; doch findet sich hier sogar fast durchgängig mehr davon 0,9 m über dem Boden als bei 4,5 m, im geraden Widerspruch zu Smith's Theorie. Trotzdem nun diese Resultate ihm in die Augen springen und doch Bedenken erregen mußten, selbst wenn man die Zahlen für Schwefelsäure gelten lassen wollte, erklärt Smith mit aller Ruhe (S. 51): „Mit diesen Resultaten sind hinreichende Anhaltspunkte gewonnen, welche uns in den Stand setzen, zu untersuchen, welches die zweckmäßigste Form der Bleikammern ist;“ er schließt daraus, daß die Kammer in eine „Arbeitszone“ und einen „Gasbehälter“ getheilt werden müsse und daß man den letzteren als unnütz weglassen könne, indem man die Höhe der Kammer verminderе und dafür ihre Länge vermehre. Auf S. 63 giebt er dann als passendste Form der Kammer an eine Länge von 45 m, Breite von 7,5 bis 9 m und Höhe 3 bis 3,6 m, während doch die logische Folgerung aus seinen behaupteten (freilich völlig willkürlich behaupteten) Versuchsresultaten die ist, daß man die Kammern nur 1 m hoch machen solle; das hat er freilich nicht vorzuschlagen gewagt. Uebrigens sind die Behauptungen von Smith direct widerlegt worden, einmal von Hasenclever (a. a. O., S. 178), welcher an verschiedenen Orten der Kammer Bleischalen aufhing, aber die Vorsicht gebrauchte, sie in einem Abstande von 30 cm zu überdecken, und nun fand,

daß die darin gebildete Schwefelsäure in verschiedener Höhe der Bleikammer sich ungefähr gleich blieb. Hasenclever schließt daraus, daß „innerhalb gewisser Grenzen diejenige Kammer die beste sei, welche für einen Cubikmeter Inhalt am wenigsten Quadratmeter Blei gebrauche“; aber der Verfasser würde diese „gewissen Grenzen“ enger als Hasenclever ziehen, der in seiner letzten Kammer bis zu 10 m Höhe und 10 m Breite gegangen ist (a. a. O.). In den Oker'schen Fabriken hält man nach langjährigen Versuchen eine Breite und Höhe der Kammern von je $5^1/_4$ m für das günstigste Verhältniß zur Nutzbarmachung des Kammerraumes (Bräuning, Preuß. Berg-, Hütten- und Salinen-Zeitschr. 1877, 136), was nur wenig von den Maßen abweicht, welche oben als in den englischen Fabriken am gewöhnlichsten gefunden angegeben worden sind, und noch kleineren Querschnitt bedeutet.

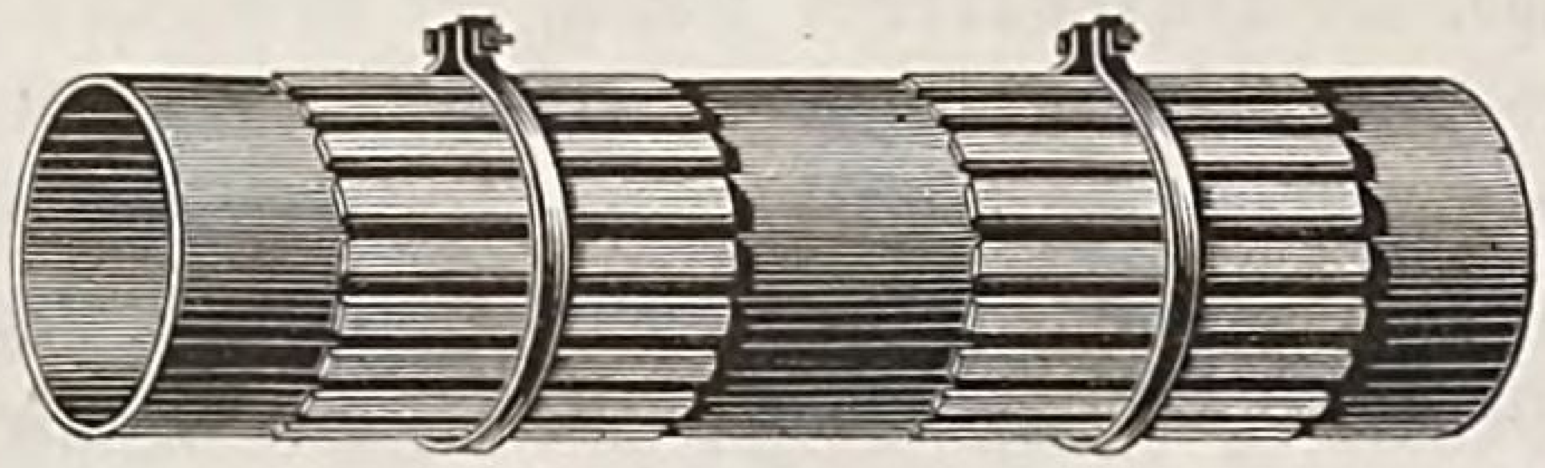
Auch auf noch directere Weise, wie Bode selbst berichtet (Dingl. Journal, CCXVII, 312), ist Smith's Ansicht widerlegt worden. Die Fabrik zu Oker im Harz machte den kostspieligen Versuch, ein Kammersystem nach Smith'schen Principien anzulegen (was in Smith's Heimathlande Niemandem eingefallen ist) und fand dabei, daß diese Kammer nicht, wie man geglaubt hatte, proportionell ihrer Grundfläche, sondern nur ihres Cubikinhaltes Schwefelsäure producirte, wenn man nicht mehr Salpeter anwenden wollte, daß man also unnützerweise durch den Bau der niedrigen Kammern Blei, Zimmerwerk, Grundfläche und Bedachung verschwendet hatte. Bode nennt dies selbst ein „vollständiges Fiasco der Oberflächentheorie“.

Es würde vielleicht nicht am Platze erscheinen, auf die nach obigen Anführungen völlig werthlosen Versuche und schlimmer als werthlosen Schlüsse von Smith so viel Raum verwendet zu haben, zumal da dieselben gerade in England gar keine Beachtung gefunden haben, wenn nicht in Deutschland denselben viel mehr Aufmerksamkeit geschenkt worden wäre, in Folge davon, daß ein so gründlicher Kenner der Schwefelsäurefabrikation, wie Bode, die Smith'sche Broschüre übersetzt hat. Seine eigenen Anmerkungen und Zusätze sind freilich viel werthvoller als der Text des Buches, und wie der Verfasser durch Privatmittheilung von Bode erfährt, theilt derselbe nicht die Ansichten des von ihm übersetzten Autors.

Wir haben bisher immer nur von einer Bleikammer gesprochen, und es findet sich auch nicht selten, daß nur eine solche vorhanden ist. Allerdings spricht Scheurer-Kestner (Wurtz, Dict. de Chimie, III, p. 147) von einer einzigen Kammer von 4000 cbm Inhalt und giebt es als die Erfahrung mehrerer Fabriken, daß die Zerlegung des Systems in mehrere Kammern durchaus unnütz sei. Weit gewöhnlicher aber sind mehrere Kammern zu einem Systeme vereinigt, was schon darum einen Vortheil gewährt, weil dann bei Umbau einer Kammer nicht das ganze System still zu liegen braucht; sie sind dann durch Röhren oder eckige Canäle von Blei mit einander verbunden. Die Röhren sind den eckigen Canälen vorzuziehen, weil sie ohne ein Gerüst angelegt werden können und sich besser halten. Sie müssen dann aber von starkem Blei angefertigt sein, mindestens 4 mm, besser 5 mm dick, und hier und da mit eisernen Reifen umgeben sein, zwischen denen und den Röhren sich hölzerne Dauben befinden, um die

Form der Röhren recht gut zu erhalten. Bei einer Bleistärke von 6 mm können diese fortfallen. Die Fig. 122 wird dies deutlicher machen. Die eisernen Reifen können sehr gut zum Aufhängen der Röhren an Balken u. dgl. dienen. Die

Fig. 122.



Weite des Rohres, welches die Gase in die erste Kammer einführt, sei es aus dem Gloverthurm oder direct aus den Kiesbrennern, richtet sich natürlich nach der Menge der zu bewältigenden Gase. Bei einer Menge von bis 7 Tonnen Pyrit täglich genügt 0,60 m Durchmesser; darüber, bis 9 Tonnen, braucht man 0,75 m; darüber 0,9 m; mehr als 10 Tonnen Pyrit täglich wird man kaum für ein einziges System verbrennen. Da sich das Volumen der Gase bei ihrem Fortschreiten verringert, so kann man die Verbindungsröhren zwischen den folgenden Kammern successive etwas enger machen, thut aber immer gut, damit nicht zu geizen, da es gar keinen Schaden thut, wenn die Röhren weiter als nöthig sind, dagegen sehr viel schadet, wenn sie zu eng sind.

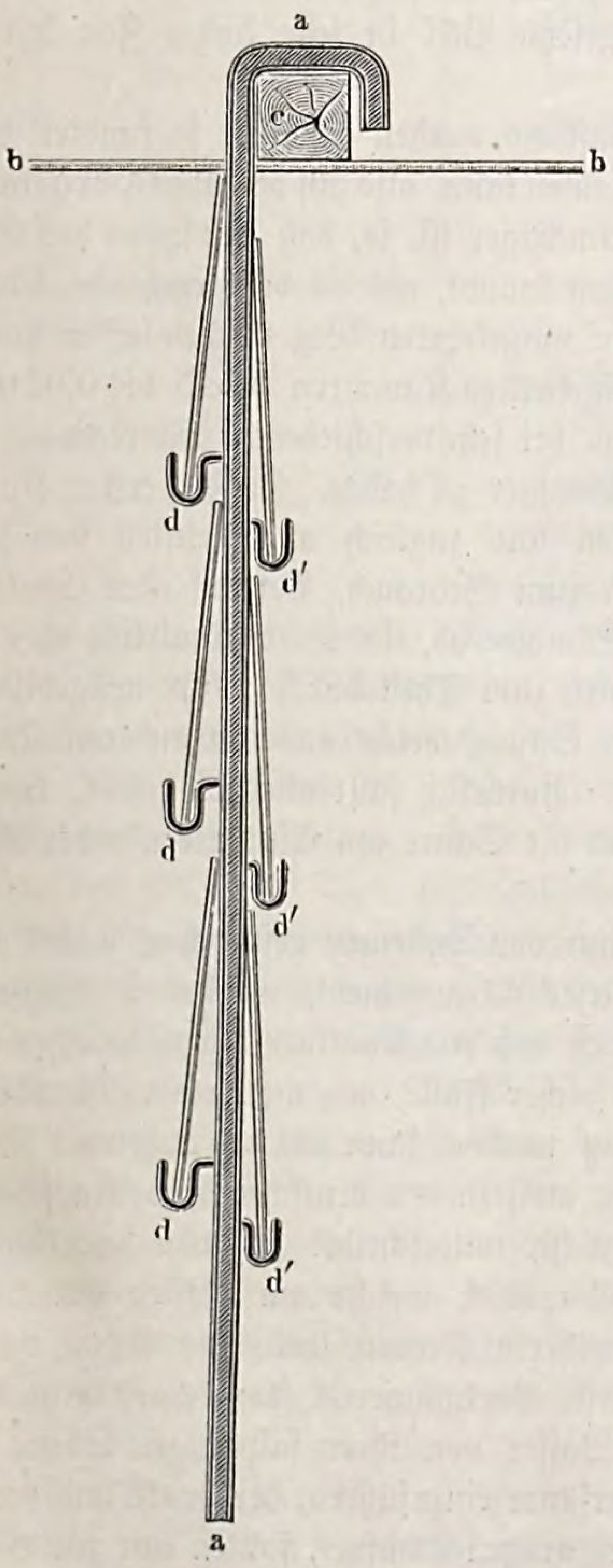
Darüber, wie man die einzelnen Kammern zu Systemen combiniren solle, herrscht die größte Verschiedenheit der Ansichten. Unter den Hunderten von Schwefelsäurefabriken wird man nur sehr wenige finden, welche darin genau einer anderen gleichen, und in derselben Fabrik, wenn sie mehrere Systeme besitzt, finden sich oft ganz verschiedene Combinationen unter denselben. Als Resultat kann man aber gleich von vornherein hinstellen: daß es fast ganz gleichgültig ist, wie die Kammern combinirt sind, wenn dieselben nur einmal richtig gebaut sind, also keine zu große Breite und Höhe haben, und wenn sie zweitens einen gewissen Cubikinhalt für eine gegebene Menge von Schwefel oder Pyrit, die zur Verbrennung kommen, besitzen. Innerhalb dieser Grenzen werden dann diejenigen Systeme am besten sein, welche am wenigsten Blei gebrauchen und am übersichtlichsten für den Betrieb angelegt sind. Ferner existirt jedenfalls eine Grenze für die Größe des ganzen Systemes, aber gerade darüber, wo sie sei, herrscht große Meinungsverschiedenheit. In manchen der großen Fabriken combinirt man 9 bis 11 Kammern von je 1000 cbm Inhalt, in anderen, ebenso großen, beschränkt man sich auf 3 Kammern von je 1200 cbm Inhalt. Dieses letzte ist z. B. der Fall in der neuen Tennant'schen Fabrik zu Hebburn-on-Tyne, wo eine ganze Anzahl von Systemen von je 3 Kammern à 6 m Breite, 5,25 m Höhe (auf einer Seite 5,1, auf der anderen 5,4) und 37,5 m Länge vorhanden sind; für jedes System dienen 18 Pyritöfen à 355 kg tägliche Charge. Bei Allhusen's sind (in einem Theile der Fabrik) je 3 Kammern, jede von beinahe 2000 cbm Inhalt, so combinirt, daß zwei derselben mit ihrer eigenen Pyritbrennerreihe versehen sind (working chambers), aber gemeinschaftlich in eine dritte münden; zusammen hat man also 6000 cbm. Gewöhnlicher aber geht das Gas durch alle drei Kammern hinter einander. Ein sehr gewöhnliches System ist eines von vier Kammern hinter ein-

ander, jede von 6 × 6 × 30 oder 40 m; oder von fünf Kammern gleicher Größe, von denen zwei mit ihren eigenen Kiesbrennern versehen sind und erst in je eine andere, und diese letzten zusammen in die fünfte münden; auch bei sechs Kammern arbeitet man noch bei Allhusen's in dieser Art:

1 — 2
　　　＞ 5 — 6.
3 — 4

Im Allgemeinen ist es anzurathen, nicht gar zu viele Kammern zu combiniren, und die Systeme nicht zu groß zu machen. Ueber 6000 cbm sollte man gewiß nicht gehen; sonst werden alle Verbindungsröhren &c. zu groß, die Hitze wird ebenfalls in der ersten Kammer zu stark und etwaige Störungen des Processes verbreiten sich über eine zu große Oberfläche. Auf der anderen Seite hat man mit einem Systeme unter 4000 cbm dieselbe Arbeit wie mit einem größeren und wird also, wenn man viel weniger Kammerraum hat, theurer arbeiten, und wegen der ungefähr gleichen Größe aller Hilfsapparate auch eine kostspieligere Anlage haben. Auch sind bei größeren Kammersystemen Störungen im Salpeter- und Dampfverbrauche, im Zuge u. s. w. schon fühlbar, ehe die Gase am Ende des Systems angekommen sind, so daß man sie verbessern kann, ehe großer Schaden geschehen ist.

Fig. 123.



Ein eigenthümliches System findet sich in der Fabrik von Gebr. Schnorf zu Uetikon am Züricher See. Hier ist jedes Kammersystem nur aus einer großen, 100 m langen Kammer erbaut; es befinden sich aber in dieser zwei Scheidewände von Glas, welche sie factisch in drei Kammern theilen, von folgender Construction (s. Fig. 123). Querüber die Kammer ist eine Reihe von eisernen Gasröhren *a* von etwa 25 mm Durchmesser, außen mit Bleirohr überzogen, senkrecht aufgestellt, durch die Kammerdecke *b* durchgeführt und durch Umbiegen an einem der Deckbalken *c* aufgehängt. In senkrechten Entfernungen von je 60 cm befinden sich daran Bleihaken *d d*, und auf der anderen Seite der Röhre eben solche *d′ d′* etwas tiefer. In diesen sind lose Glastafeln von 60 × 75 cm aufgestellt, welche zwi-

schen einander Spalten von 20 bis 30 mm Weite lassen, durch welches sich die Gase durchzwängen müssen; sie sollen dadurch besser gemischt werden, als wenn die Kammer ganz ungetheilt wäre. Diese Glasscheidewände, welche die 100 m lange Kammer in drei von je 33,3 m zerlegt, sind durchaus nicht mit den oben S. 259 angeführten Glastafeln zu verwechseln, mit welchen Ward seine canalförmigen Kammern ganz ausfüllen wollte, um die „Condensation“ an ihrer Oberfläche auszunutzen. Aber auch das zu Uetikon bestehende System scheint keine großen Garantien für Stabilität zu bieten, und obwohl man dort zufrieden damit ist, so ist es doch eine Thatsache, daß man in anderen Fabriken solche früher bestandene Scheidewände von Glas beim Neubau der Kammern als ganz unnütz wieder beseitigt hat; es ist sogar vorgekommen, daß sie ganz zusammengestürzt sind und den Kammerboden durchschnitten haben.

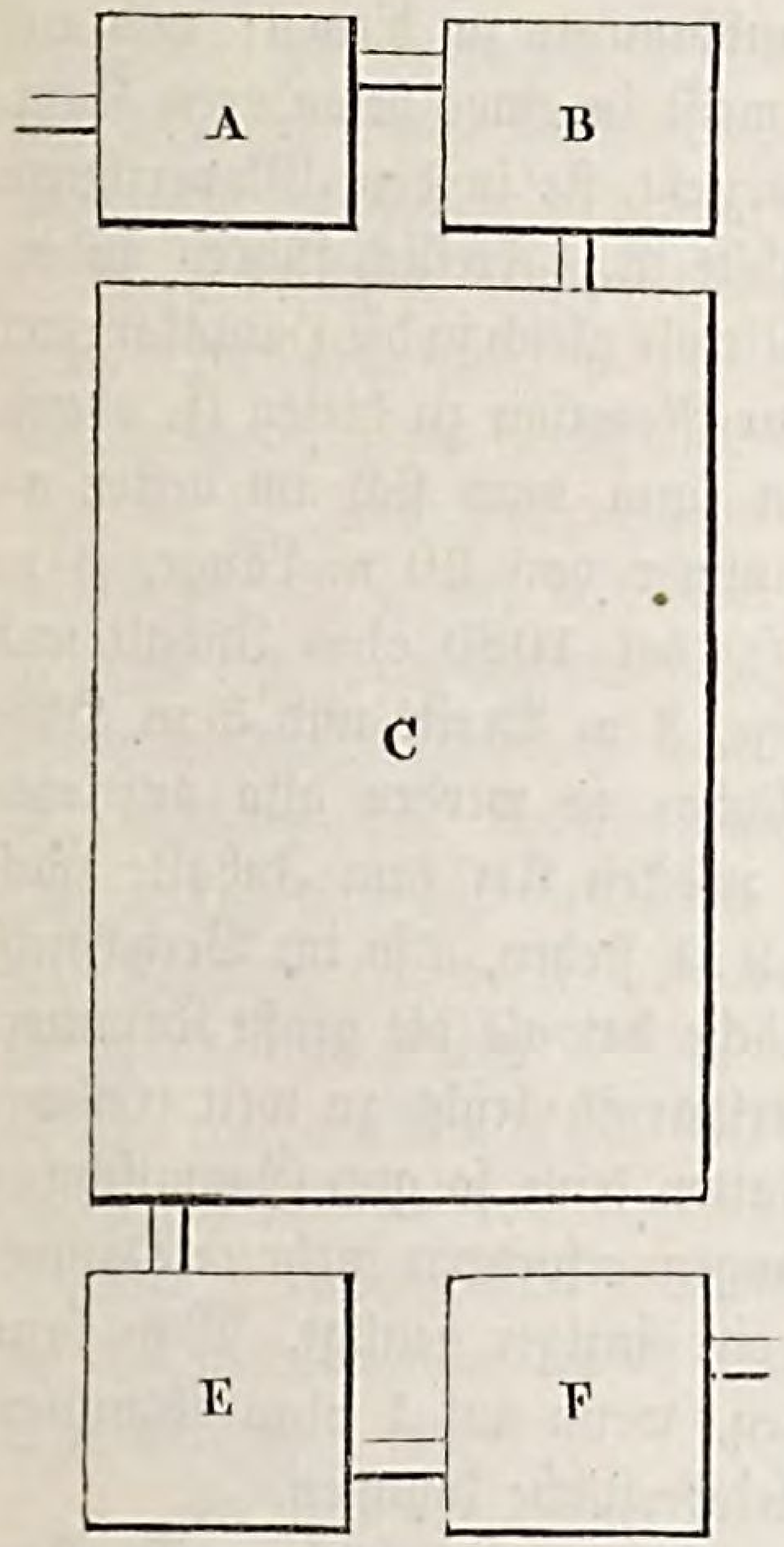
Die am einfachsten scheinende Eintheilung einer langen Kammer durch inwendige Scheidewände von Blei ist praktisch nicht ausführbar, weil das von allen Seiten der Wärme und den Gasen ausgesetzte Blei in sehr kurzer Zeit durchlöchert wird.

Die verschiedenen Kammern eines Systems werden entweder so fundirt, daß die Säure beliebig aus einer in die andere laufen kann, also auf derselben Horizontalebene, oder, was für die meisten Fälle zweckmäßiger ist, so, daß jede später das Gas empfangende Kammer etwas höher zu stehen kommt, als die vorhergehende, damit man die Säure mit größerer Leichtigkeit den umgekehrten Weg machen lassen kann; dazu genügt bei vollkommen horizontal aufgestellten Kammern 0,025 bis 0,050 m Niveauunterschied; sicherer ist 0,075 m, um bei sehr verschiedenem Säureniveau in den Kammern doch Fall nach der ersten Kammer zu haben. In der ersten Kammer wird nämlich die Säure am stärksten und zugleich am freiesten von salpetriger Säure, und man zieht daher die zum Gebrauch, Verkauf oder Concentration dienende Säure aus dieser ersten Kammer ab, sei es continuirlich oder in Absätzen. Der Ausfall in ihrer Säure wird zum Theil durch in ihr neugebildete ersetzt, zum Theil aber durch die schwächere Säure, welche aus den anderen Kammern hineinfließt und sich dabei verstärkt. Natürlich fällt alles dies fort, wo es nur eine Kammer giebt; aber auch da wird die Säure am Eintrittsende der Gase am stärksten sein.

Wir haben bis jetzt im Allgemeinen nur von Systemen gesprochen, wobei alle Kammern gleich groß sind, und es ist dieses Arrangement, welches in England von jeher üblich gewesen ist, neuerdings auch auf dem Continente gewöhnlicher geworden, selbstverständlich mit Ausnahme solcher Fälle, wo man etwa eine Kammer aus localen Rücksichten nicht so lang machen kann als die anderen. Das frühere französische Kammersystem, wie es auch in den deutschen Fabriken früher das übliche war und zum Theil noch jetzt ist, unterscheidet sich von dem obigen dadurch, daß eine „große Kammer“ *C* existirt, welche am tiefsten von allen liegt, nebst einigen kleineren Kammern in höherem Niveau, theils als Vor-, theils als Nachkammern. Es soll z. B. die erste Vorkammer *A* (tambour) dazu dienen, die „Nitrose“ (s. u.) durch heißes Wasser von ihrer salpetrigen Säure zu befreien; die zweite *B*, um frische Salpetersäure einzuführen, der dritte und vierte Tambour *E* und *F*, diejenigen hinter der großen Kammer, sollten nur zur Voll-

endung der Reactionen dienen, was aber mit viel billigerer Anlage durch Vergrößerung der „großen Kammer hätte geschehen können“ (Fig. 124).

Fig. 124.



In Südfrankreich findet man nach Favre (Monit. Scient. 1876, 272) fast immer eine große Kammer und zwei Nachkammern, gewöhnlich von einer Totalcapacität von 4000 cbm. Die Hauptkammer findet sich von 45 × 8 m Grundfläche und 6 m Höhe bis 33,2 × 14,8 m Grundfläche auf 6,6 m Höhe; man findet die ersteren Dimensionen vortheilhafter, was mit den englischen Erfahrungen stimmt.

In Außig hat die Hauptkammer jedes Systemes 60 m Länge auf 7,5 m Breite; dazu gehört eine kleine Vorkammer, theils zur Einführung der Salpetersäure, wenn diese nicht direct durch den Gloverthurm eingeführt wird, theils zur Auffangung der unreinsten, am meisten mit Flugstaub beladenen Säure; außerdem zwei kleine Nachkammern, deren letzte gar keinen Dampf empfängt; diese dienen wesentlich zur Abkühlung der Gase, ehe sie in den Gay-Lussac-Thurm treten.

Das in Oker für am ökonomischsten gehaltene Kammersystem ist folgendes: zwei Vorkammern à 127 cbm und 106 cbm, eine Hauptkammer von 1459 cbm, eine (nicht mit Wasserdampf gespeiste) Nachkammer von 162 cbm. Die Hauptkammer ist am Boden durch Scheidewände von 1 m Höhe in fünf Abtheilungen zerlegt. Die Kammern sind sämmtlich 5,25 m breit und 5,24 m hoch; Gesammtinhalt jedes Systemes ist 1854 cbm. Von der früheren (anderweitig noch zu findenden) Einrichtung, die Nachkammern (Trockenkammern) in der zweiten Etage des Gebäudes über den Hauptkammern anzubringen, ist man wegen der bei Reparaturen entstehenden Schwierigkeiten wieder abgekommen. Die verschiedenen Kammern communiciren durch 0,44 m weite Röhren, welche die Gase in etwa zwei Drittel der Kammerhöhe zuführen und in ein Drittel der Höhe abführen (Bräuning, a. a. O., S. 136).

Manche Fabrikanten gehen von der Ansicht aus, daß alle Vorkammern verwerflich seien, weil die Kammerarbeit am besten vor sich gehe, wenn für die Reactionen sofort ein großer Raum geboten werde; sie wenden also an erster Stelle eine große Hauptkammer und dann noch eine oder zwei Nachkammern an. In einer großen nordfranzösischen Fabrik werden z. B. zwei Drittel des gesammten Kammerraumes auf die erste, zwei Neuntel auf die zweite und ein Neuntel auf die letzte Kammer verwendet.

Im Allgemeinen bin ich geneigt, die kleinen Kammern für unzweckmäßig, weil Blei und Raum verschwendend und sonst kostspielig, zu halten. Namentlich

gilt dies von den Nachkammern, wenn diese überhaupt noch Dampf bekommen und nicht, wie zu Außig, nur zum Kühlen und Trocknen der Gase dienen. Dagegen ist die Anbringung einer Vorkammer da angezeigt, wo man die Röstgase nicht durch einen Gloverthurm abkühlt, um die große Kammer durch vorgängige Abkühlung mehr zu schonen und um zugleich als Staubkammer zu dienen; und aus gleichem Grunde wird die flüssige Salpetersäure meist in einer besonderen Kammer (tambour) eingeführt, wenn man es nicht vorzieht, sie in dem Gloverthurm mit herablaufen zu lassen, was freilich das einfachste ist. Freilich führen andere Fabrikanten sowohl die frische Salpetersäure als die Nitrose gleich in die Hauptkammer ein, um den Gasen sofort einen großen Raum zur Reaction zu bieten (s. oben).

Die Bleiverschwendung bei kleinen Kammern kann man sich am besten an einem concreten Beispiele klar machen. Eine Kammer von 30 m Länge, 6 m Breite und 6 m Höhe, wie sie hier empfohlen ist, hat 1080 cbm Inhalt und 768 qm Oberfläche. Ein Tambour von 5 m Länge, 3 m Breite und 3 m Höhe dagegen hat 45 cbm Inhalt und 78 qm Oberfläche; es werden also auf eine Kammer der ersten Art gerade 25 Tambours der zweiten Art dem Inhalte nach gehen, während ihre Oberflächen im Verhältnisse 9,9 : 1 stehen, also im Verhältniß zum Inhalte der Tambour $2^1/_2$mal so viel Oberfläche hat als die große Kammer.

Auf der anderen Seite kann man die Bleiersparniß leicht zu weit treiben; die sehr großen (weiten und hohen) Kammern gestatten keine so gute Gasmischung als die von mäßigem Querschnitt, und die sehr langen erfordern mehrere Dampfstrahlen, während bei Kammern von 30 m Länge ein einziger genügt. Man kann es als ein richtiges Durchschnittsverhältniß ansehen, wenn auf 1 cbm Kammerraum nicht wesentlich über 0,66 bis 0,70 qm Bleioberfläche kommen.

Diese wenigen Angaben mögen hier genügen. In den Lehrbüchern ist allerdings gewöhnlich eine größere Anzahl von Kammersystemen näher beschrieben und müssen diejenigen, welche sich dafür interessiren, darauf verwiesen werden, z. B. auf die sehr umfangreiche Aufzählung mit Abbildungen in Kerl-Stohmann's Chemie, 2. Aufl., Bd. IV, S. 1406 bis 1419, oder 3. Aufl., Bd. VI, S. 271 bis 285. Obwohl ich aber sonst auch aus anderen Lehrbüchern das mir nützlich Scheinende unbedenklich aufnehme, so enthalte ich mich hier, den Raum des Buches durch Reproduction der obigen Aufzählung von Kammersystemen, denen ich aus eigener Anschauung wohl noch die doppelte Zahl hätte beifügen können, in Anspruch zu nehmen, gerade weil ich es als meine eigene Ansicht mit Entschiedenheit hinstellen muß, daß, mit Ausnahme der Vermeidung gar zu weiter und hoher Kammern, wovon schon die Rede gewesen ist, es gar nicht darauf ankommt, wie man ein „Kammersystem“ combinirt, wenn nur der hinreichende Kammerraum vorhanden ist, worüber bald ein Näheres gesagt werden wird, und daß also die Rücksicht auf Bleiersparniß und auf locale Bequemlichkeit die Combination des „Kammersystemes“ in jedem einzelnen Falle dictiren muß.

Es handelt sich nun darum, in welcher Weise man die einzelnen Kammern eines Systemes mit einander verbinden solle, um den Kammerraum möglichst auszunutzen, in anderen Worten, wo die Verbindungsröhren einmünden sollen. Darüber, daß dieses an den schmalen Seiten (Giebelenden) der Kammern der Fall sein müsse, um die größtmögliche Weglänge für die Gase zu

erlangen, herrscht vollkommene Uebereinstimmung, aber nicht darüber, an welcher Stelle der Schmalseite der Eintritt, an welcher der Austritt der Gase erfolgen solle. Die Ansichten gehen darüber so weit auseinander, daß die einen behaupten, man müsse das Gas unten eintreten und an der entgegengesetzten Seite oben austreten lassen, während andere, genau im Gegentheil, den Eintritt oben und den Austritt unten vorschreiben; die letztere Ansicht ist freilich viel gewöhnlicher und auch rationeller (s. u.). Eine dritte Ansicht, welche die logische Folge von H. A. Smith's Schwefelsäurebildungstheorie sein würde, obwohl Smith sie nicht direct aufgestellt hat, ist die: daß die Gase, um den Kammerraum möglichst auszunützen, oben eingeführt und auch oben wieder ausgeführt werden sollten; denn da ja, nach jener Theorie, die Bildung der Schwefelsäure, unter Condensation der Gase, fast nur dicht über der Oberfläche der Bodensäure vor sich geht, so muß ein fortwährender Zug dorthin stattfinden, und der obere Raum selbst seiner niedrigen Kammer wäre ganz unnütz, wenn man nicht durch die Verlegung der Gasein- und Ausströmungs-Oeffnungen in diesem Theil den Gasstrom einigermaßen dahin ablenkte. Als ob Smith's Theorie noch eine weitere Widerlegung erforderte, hat Schwarzenberg schon lange vor ihrer Aufstellung in seinem oft citirten Werke, S. 365 ff., das Gegentheil erwiesen, nämlich daß es am rationellsten ist, die Gase oben ein-, aber unten ausströmen zu lassen, und einen bestimmten Fall angeführt, wo durch Abänderung einer der Smith'schen Theorie entsprechenden Gasleitung in der eben erwähnten Art das Ausbringen an Schwefelsäure von 150 Proc. des Schwefels auf 285 gesteigert wurde. Seine Ausführungen lauten:

„Es leuchtet ein, daß die Art und Weise, in welcher das Gasgemenge sich in dem Bleikammersystem zu vertheilen und fortzubewegen strebt, von bestimmendem Einfluß auf dessen Construction sein muß, und daß diese jener Tendenz anzupassen ist, damit sie nicht störend und hemmend wirke.

Da die Gase auf ihrem Wege vom Schwefelbrenner nach den Bleikammern durch die starke Mauerung des Schornsteines, in welchem sie aufsteigen, vor Abkühlung geschützt werden, so strömen sie heiß in die Kammern ein und kühlen sich während des Durchgangs durch dieselben allmälig bis zur Temperatur der Atmosphäre ab. Deshalb gestattet die Beobachtung der Temperaturen an verschiedenen Stellen der Bleikammern einen Schluß auf die relative Zeit, welche vom Eintritt der Gase in die Kammer bis zu deren Ankunft an den betreffenden Stellen verflossen ist, indem die Gase um so kälter sind, je länger sie in den Bleikammern zugebracht haben *). Die Abnahme der Temperatur bezeichnet also den Weg, den die Gase zurückgelegt haben. Bei Beobachtung der Temperatur in der ersten Kammer *D* des von uns gebrauchten Systems fanden wir dieselbe unmittelbar unter der Decke der Kammer, an dem Ende, bei welchem die Gase aus dem Schwefelofen einströmen, 53° C., und am entgegengesetzten Ende, bei welchem die Gase nach der zweiten Kammer abziehen, 49° C. In der zwei Meter über dem Boden der Bleikammer befindlichen horizontalen Schicht herrschte überall am vorderen sowohl als

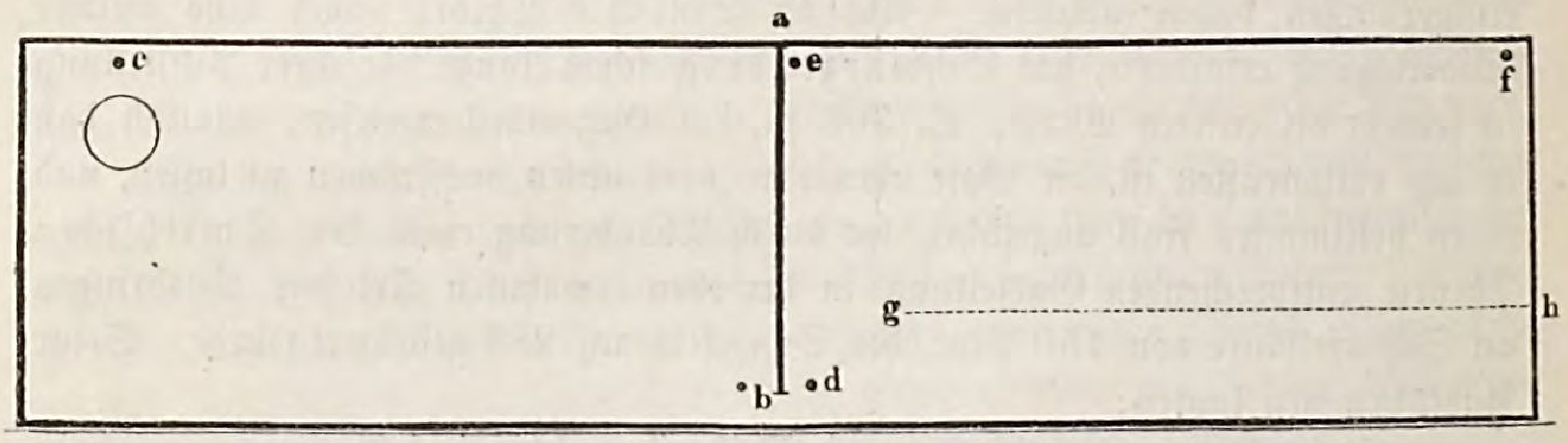
*) Es ist hierbei freilich auf die durch die Reactionen selbst entwickelte Wärme keine Rücksicht genommen. G. L.

auch am hinteren Ende der Kammer die gleiche Temperatur von 47° C., und in der 1,6 m über dem Boden der Kammer befindlichen horizontalen Schicht fanden wir die ebenfalls überall gleiche Temperatur von $45^1/_2$° C. Aus diesen Beobachtungen folgt, daß die Gase, nachdem sie in die Kammer gelangt sind, sich zunächst unter der Decke derselben ausbreiten und dann gleichmäßig niedersinken. Man kann sich also den Inhalt der Kammer in horizontale Schichten getheilt denken, deren Temperatur nach unten allmälig abnimmt, und die fortwährend herabsinken, indem neue Gase, welche in die Kammer strömen, ihre Stelle einnehmen.

Wir theilten nun die Kammer, wie es Fig. 125 zeigt, durch eine bis 0,5 Meter über den Boden herabgehende verticale Scheidewand *ab* in zwei Abtheilungen und beobachteten in denselben folgende Temperaturen.

An der Decke der ersten Abtheilung über der Einströmungsöffnung bei *c* hatten die Gase 60° C., und 0,5 Meter über dem Boden bei *b* an der Scheidewand wurden $52^1/_2$° C. gefunden; in derselben Höhe der zweiten Abtheilung 0,5

Fig. 125.



Meter von der Scheidewand entfernt bei *d* zeigten die Gase nur 50° C., während sie an der Decke dieser Abtheilung dicht an der Scheidewand bei *e* noch $51^1/_2$° C., aber am entgegengesetzten Ende bei *f* nur noch 48° C. hatten; in der 1,6 Meter über dem Boden befindlichen horizontalen Schicht, welche durch die punktirte Linie *gh* angedeutet ist, fand man an den mehr als 1,5 Meter von der Scheidewand entfernten Punkten überall die gleiche Temperatur von $46^1/_2$° C.

Aus dem Vorstehenden folgt, daß die in der ersten Abtheilung der Kammer niedergegangenen Gase, sobald sie unter der Scheidewand hinweg in die zweite Abtheilung gelangt sind, dicht an der Scheidewand in die Höhe steigen, sich dann wiederum an der Decke ausbreiten und von dort gleichmäßig herabsinken, so daß also in der Nähe der Scheidewand zwei Strömungen — nämlich eine aufsteigende und eine absteigende — an einander vorübergehen. Die Natur der gasförmigen Körper gestattet indessen nicht, daß diese beiden Ströme scharf von einander getrennt bleiben; es müssen sich vielmehr an ihren Grenzen die Gase derselben bis zu einem gewissen Grade mit einander vermengen, was auch dadurch bestätigt wird, daß wir beim Punkt *d*, 0,5 Meter von der Scheidewand entfernt, eine mittlere Temperatur von 50° C. fanden.

Aus obigen Mittheilungen geht hervor, daß man die Gase oben unter der Decke in die erste Bleikammer einführen, und unten nahe über dem Boden aus derselben ausströmen lassen muß. Wenn man der ersten dieser Vorschriften entgegenhandelt und die Gase unten in die Kammer einführt, so verliert man an

Zugkraft durch die Verminderung der Höhe des vom Schwefelofen aufsteigenden Canals und dadurch, daß dann die beiden im Innern der Bleikammer aneinander vorübergehenden Gasströme sich gegenseitig hemmen. Dies wirkt, je nach den Umständen, mehr oder weniger nachtheilig auf den Gang der Operation ein, hat indessen eine Störung derselben nicht nothwendig zur Folge. Wenn man aber die zweite der obigen Vorschriften nicht befolgt und das Verbindungsrohr, welches die Gase nach der zweiten Kammer führt, aus der ersten Kammer nicht unten, sondern oben austreten läßt, so sind sehr bedeutende Verluste unvermeidlich. Bei einer solchen Einrichtung gehen nämlich die Gase in der ersten Kammer nicht regelmäßig nieder, sondern strömen größtentheils unter deren Decke hinweg durch das Verbindungsrohr unmittelbar in die zweite Kammer ein, während in dem tiefer als die Ausströmungsöffnung liegenden Raume der ersten Kammer eine Stagnation eintritt, in deren Folge dieser Raum mehr und mehr mit Stickstoff erfüllt wird. Er kommt hierdurch außer Wirksamkeit, oder bleibt vielmehr nur insoweit für den Proceß wirksam, als nach den Gesetzen der Diffusion ein langsamer Wechsel der Gase in ihm stattfindet. Es war uns Gelegenheit gegeben, in recht auffallender Weise zu erfahren, wie groß die Verluste sein können, welche durch die in Rede stehende fehlerhafte Construction veranlaßt werden. In einer toscanischen Fabrik, in welcher das Verbindungsrohr oben dicht unter der Decke aus der ersten Kammer austrat und die Gase oben in die zweite Kammer einführte, ging der Proceß so schlecht von Statten, daß man lange Zeit hindurch von 100 Theilen Schwefel nicht mehr als 150 Theile Schwefelsäuremonohydrat erhielt. Wir brachten das Ausbringen sofort auf 285 Theile Schwefelsäuremonohydrat aus 100 Theilen Schwefel, indem wir nur das fehlerhaft angebrachte Verbindungsrohr hinwegnahmen und durch ein anderes ersetzten, welches unten nahe über dem Boden aus der ersten Kammer austrat und die Gase oben in die zweite Kammer einführte.

Nach Vorstehendem brauchen wir kaum zu bemerken, daß wenn man in der Absicht Blei zu ersparen anstatt mehrerer Kammern eine größere anwenden will, welche von Scheidewänden in verschiedene Abtheilungen getheilt ist, sämmtliche Scheidewände so angebracht sein müssen, daß sie nur unten den Uebergang der Gase aus einer in die andere Abtheilung gestatten, — nicht aber abwechselnd unten und oben, wie man es in verschiedenen technischen Schriften und Lehrbüchern angegeben findet.

Aus der besprochenen Art der Fortbewegung des Gasgemenges folgt, daß theoretisch eine einzige Bleikammer zur vollständigen Gewinnung aller Schwefelsäure aus den verwendeten Gasen genügen müßte, wenn man dieser Kammer eine Höhe gäbe, welche zur Vollendung des Processes während des Herabsinkens der Gase in derselben hinreichend wäre. Da es aber in der Praxis nicht möglich ist, den Gang der Operation so genau zu regeln, daß sich die Schwefelsäurebildung zu jeder Zeit in derselben Schicht der Gase vollendet, und da es ferner unvermeidlich ist, daß gleichzeitig mit den Gasen der tiefsten Schichten dem Abzugsrohr auch eine gewisse Menge von Gasen aus den höheren Schichten zufließt, so müßte man, um mit einer einzigen Kammer ohne Verlust zu arbeiten, deren Höhe so groß machen, daß schon beträchtlich über dem Boden derselben die Bildung der

Schwefelsäure vollendet würde. Der ganze untere Theil der Kammer würde dadurch nutzlos für den Proceß werden, und außerdem könnte auch eine Störung der Fortbewegung des Gasgemenges entstehen, weil sich die Ursache seines Herabsinkens, nämlich die Zunahme seines specifischen Gewichts, mehr und mehr vermindert, indem die Erniedrigung der Temperatur der Gase um so langsamer fortschreitet, je mehr sie sich derjenigen der Umgebung nähert.

Aus diesen Gründen ist es vortheilhafter, die Vollendung der Schwefelsäurebildung nicht in der ersten Kammer zu erzwingen, sondern sich damit zu begnügen, in derselben die Hauptmenge des Products zu erzeugen. Deshalb läßt man die Gase vor ihrer vollständigen Erschöpfung an nutzbarem Material aus der ersten Kammer austreten und führt sie in eine zweite und aus dieser in eine dritte Kammer ein, welche beide von weit kleineren Dimensionen als die erste sind, weil sie viel geringere Gasmengen zu empfangen haben. Man läßt auch bei diesen Kammern die Gase oben einfließen und unten ausströmen, was um so nothwendiger ist, wenn man, wie es in der Regel geschieht, neuen Wasserdampf mit den Gasen einführt, wodurch deren Temperatur erhöht und deren specifisches Gewicht vermindert wird, so daß während des Verweilens in den kleinen Kammern von Neuem eine Temperaturerniedrigung und eine Zunahme des specifischen Gewichtes eintreten muß."

[Die Ansicht von Schwarzenberg, daß es besser sei, den Proceß nicht in einer Kammer sich vollenden zu lassen, wird allerdings von den meisten Fabriken durch die Praxis befolgt; es hat sich aber herausgestellt, daß es keinen Zweck hat, die folgenden Kammern kleiner zu machen, was nur Bleiverschwendung bedeutet, sondern man vertheilt eben den gesammten nöthigen Kammerraum auf mehrere gleich große Kammern. Uebrigens sei hier wiederum auf Scheurer-Kestner's entgegenstehende Ansicht (s. o. S. 263) und auf die früheren Ausführungen S. 267 verwiesen.]

Die Großpraxis ist in neuerer Zeit dahin gekommen, nicht mehr so sehr viel Werth als früher darauf zu legen, daß die Gase in einer Diagonale durch die Kammern geführt sein sollen; man findet häufig, daß die Gasrohre etwa in der Mitte der Kammerhöhe von einer Kammer in die andere auf geradem Wege hinübergehen. Am rationellsten, und auch mit Schwarzenberg's Beweisführung eigentlich vollkommen übereinstimmend ist es, wenn die Verbindungsröhren mehr unten (also etwa gerade über Kopfhöhe) einmünden, da ja doch die Gase sofort nach oben strömen.

Der gesammte Cubikinhalt eines Kammersystems muß in einem gewissen Verhältnisse zu der in ihm zu producirenden Menge Schwefelsäure stehen; jedoch ist dieser Gegenstand nicht so einfach, wie er gewöhnlich behandelt wird, sondern hängt von verschiedenen, ihn modificirenden Umständen ab. Allgemein nimmt man, und jedenfalls mit Recht, an, daß man bei der Verbrennung von Schwefelkies einen größeren Kammerraum brauche als bei Schwefel; die Gründe davon sind oben S. 233 entwickelt worden, wo wir auf das Verhältniß 1 : 1,314 gekommen sind. Aber welches das absolute Maß, sei es für Schwefel, sei es für Pyrit, sei, darüber gehen die Ansichten weit auseinander. Jedenfalls muß man nicht, wie dies gewöhnlich geschieht, nur die Kammern selbst in Rechnung ziehen;

die Verbindungsröhren, wenn sie sehr lang sind, vor allem aber der Glover-Thurm und der Gay-Lussac'sche Thurm ersparen ebenfalls Kammerraum, und zwar wahrscheinlich in viel größerem Verhältnisse, als ihrem Cubikinhalt entspricht.

Ferner ist auch die Menge des consumirten Salpeters sehr wesentlich; innerhalb gewisser Grenzen kann man annehmen, daß bei gesteigertem Salpeteraufwand ein geringerer Kammerraum ausreicht.

Zum Theile daraus mögen sich die weit auseinandergehenden Ansichten über diesen Gegenstand erklären, aber nicht ganz; denn man findet z. B. am Tyne-Fluß Fabriken, welche bei sonst gleich bleibender allgemeiner Construction der Apparate und aus gleichem Pyrit und bei nahezu gleichem Aufwand von Salpeter dasselbe Ausbringen erzielen, wie ihre Nachbarn mit einem um die Hälfte größeren proportionalen Kammerraume. Der Vergleichbarkeit wegen seien im folgenden alle Angaben auf denjenigen Kammerraum in Cubikmetern reducirt, welcher für die tägliche Verbrennung von einem Kilogramm Schwefel erfordert wird, wobei im Pyrit, außer wo es ausdrücklich anders angeführt ist, nicht der wirklich verbrannte, sondern der in der Beschickung enthaltene Schwefel berechnet ist.

Nach Schwarzenberg (S. 396) stellte sich bei einem, allerdings sehr kleinen Kammersysteme (von nur 974 cbm Rauminhalt) und bei Verbrennung von Rohschwefel das passendste Verhältniß = 2 cbm Kammerraum für 1 kg Schwefel heraus, bei Verbrauch von mindestens 6 Proc. Natronsalpeter (ohne Gay-Lussac-Thurm). Man solle aber bis 1,79 cbm herabgehen können, und in größeren Fabriken noch viel mehr, z. B. bei einem Kammersysteme von 2225 cbm auf 1,43 cbm, bei 1500 cbm auf 1,54, in verschiedenen französischen Fabriken auf 1,50 bis 1,00 cbm, aber im letzteren Falle mit größerem Aufwand an Salpeter oder Verlust an Schwefelsäure, so daß dies nicht maßgebend sein könnte. Knapp giebt (außer obigen Angaben) auf S. 337 seines Lehrbuchs der chem. Technologie Bd. I, Thl. 2 auch noch (ohne Quellenangabe) 1,08 bis 1,44 cbm an. Abweichend von diesen Angaben bei Schwarzenberg und Knapp ist eine anscheinend authentische Nachricht in dem Rapport du Jury International (1867) Vol. VII, p. 18, wonach Fournet in Bordeaux mit einem Kammersysteme von nur 400 cbm täglich 500 kg Schwefel verbrennt, allerdings mit Hülfe von mehreren mit Kokes gefüllten Röhren, um die Gase besser zu mischen; dabei will er sogar ein Ausbringen von 300 Monohydrat auf 100 Schwefel bekommen haben.

Für Pyrit-Schwefel ist nach Schwarzenberg (S. 431) das theoretische Verhältniß, wenn man für Rohschwefel 2 cbm Kammerraum annimmt, $2 \times 1,314 = 2,628$ cbm, ohne Berechnung des im Pyrit zurückbleibenden; oder bei Annahme von 1,79 für Rohschwefel, wie in größeren Fabriken, 2,352 cbm. Dies scheint aber sehr hoch, selbst wenn man von der kleineren Zahl noch $^1/_{12}$ für den im Abbrand bleibenden Schwefel abrechnet, wodurch man auf 2,156 cbm kommt. Nach Bode (Anmerkung in seiner Uebersetzung von Smith's Chemie der Schwefelsäurefabrikation) soll ein in Deutschland für Kiesbetrieb öfter angenommener Satz der sein, daß auf 100 Zollpfund Schwefelsäure von 66° B., welche in 24 Stunden zu produciren sind, 1000 rhein. Cubikfuß = 31 cbm

Kammerraum bewilligt werden, mit Verbrauch von $2^1/_4$ Pfund Salpetersäure von 36° B. auf 100 Pfund Schwefelsäure von 66° B. 100 Zollpfund = 50 kg Schwefelsäure von 66° der gewöhnlichen Aräometer sind höchstens 47 kg Monohydrat und bei einer gut zu nennenden Ausbeute von 280 Theilen desselben auf 100 Theile in der Beschickung von Pyrit enthaltenen Schwefels entspricht obige Menge 16,8 kg Schwefel, d. h. auf 1 kg Schwefel kommt 1,85 cbm Kammerraum, also schon viel weniger als nach Schwarzenberg's niedrigster Berechnung, aber immer noch viel mehr als wirklich nöthig. Der Salpeterverbrauch, umgerechnet auf die Procente von 95procentigem Natronsalpeter per 100 beschicktem Schwefel, kommt in obiger Angabe von Bode auf 4,75 Proc., eine bei Anwendung des Gay-Lussac-Thurms damals ziemlich normale Quantität, welche freilich neuerdings zu hoch erscheint.

Von englischen Fabriken sind dem Verfasser folgende Kammerräume bekannt: auf jedes Pfund (453,6 g) in 24 Stunden beschickten Schwefels

	I	II	III	IV	V	
	28	25	20	18	16	Cubikfuß
oder per Kilogramm:	1,747	1,560	1,247	1,123	0,998	Cubikmeter.

Von diesen Räumen werden I und II selbst von den in den betreffenden Fabriken angestellten Chemikern für unnöthig groß gehalten, (derselbe Kammerraum fand sich auch in einer 1864 mit 30procentigem irländischen Kies arbeitenden Fabrik, wo er wohl nicht zu groß war), III wird in der neuen Tennant'schen Fabrik zu Hebburn-on-Tyne und sonst in vielen guten Fabriken angewendet, IV und V finden sich in Fabriken, welche ebenso gutes Ausbringen an Schwefelsäure, und keinen höheren Salpeterverbrauch (3 bis 4 Proc. vom Schwefel) haben. Nach diesen englischen, auf sehr viele Systeme gestützten Erfahrungen darf man wohl annehmen, daß bei Anwendung von Glover- und Gay-Lussac-Thurm, und bei reichen Pyriten (darauf kommt freilich viel an) ein Kammerraum von 1,2 cbm per Kilogramm chargirten Schwefels im Pyrit vollkommen ausreicht, und daß man ohne Schaden auf 1,1, allenfalls sogar auf 1,0 cbm herabgehen kann; letzteres ist aber als das Minimum zu betrachten, welches man selbst bei den reichsten Pyriten nicht ungestraft unterschreiten kann. Diese Ansicht des Verfassers stimmt mit einer Angabe von Wright (Chem. News XVI, 94), welcher 1,000 bis 1,200 cbm per Kilo Schwefel anführt. Um alle Bedingungen klar zu stellen, will ich anführen, daß in sämmtlichen englischen Fabriken, von denen obige Zahlen hergenommen sind, der Querschnitt der Kammern 6 bis $6^1/_2$ m Breite und 5 bis 6 m Höhe ist; die Länge der einzelnen wechselte von 30 bis $52^1/_2$ m, der Kubikinhalt der ganzen Systeme von 4000 bis 6000 cbm; Glover- und Gay-Lussac-Thürme sind in allen vorhanden; das Ausbringen an Schwefelsäuremonohydrat beträgt 270 bis 288 Theile auf 100 chargirten (gekauften) Schwefels, der Salpeterverbrauch $3^1/_2$ bis 4 Theile auf denselben; der Kies ist 46- bis 49procentiger spanischer oder norwegischer.

In Südfrankreich sind nach Favre (Monit. Scient. 1876, 271) die Verhältnisse folgende: 180 cbm Kammerraum für 1 qm Rostfläche der Kiesöfen, oder, da man täglich 270 kg 40proc. Schwefelkies per Quadratmeter Rostfläche

brennt, 150 kg Pyrit für 100 cbm Kammerraum. Dies entspricht 1,66 cbm für jedes täglich chargirte Kilogramm Schwefel im Pyrit. Die Kammersysteme bestehen dort meist aus drei Kammern und haben im Ganzen 4000 cbm Capacität.

In Nordfrankreich habe ich in einer Fabrik $1/2$ cbm, in einer anderen 0,440 bis 0,540 cbm pro 1 kg Pyrit vorgefunden, beides bei gutem Ausbringen und geringem Salpeterverbrauch, überhaupt circa $1/2$ cbm pro 1 kg Pyrit, oder 1,09 cbm Kammerraum pro 1 kg verbrannten Schwefels, was mit meinen englischen Erfahrungen weit besser stimmt, als die Angaben von Favre, Schwarzenberg und Bode. Beide Angaben beziehen sich auf mittlere und kühlere Temperaturen; im Sommer braucht man $1/4$ bis $1/3$ mehr Kammerraum.

Man darf nicht übersehen, daß für das beste Verhältniß von Kammerraum zu verbranntem Schwefel sich nicht eine absolute Zahl festsetzen läßt, sondern mehrere Bedingungen in Betracht zu ziehen sind. Einmal ist es nicht gleichgültig, ob man mit einem reicheren oder ärmeren Pyrit arbeitet. Der letztere wird verhältnißmäßig immer mehr Luft beanspruchen und ärmere Röstgase liefern, somit auch mehr Kammerraum brauchen. So producirt man z. B. in Oker nach Bräuning bei Abröstung schwefelreicherer Erze täglich 2,85 kg Kammersäure von 50° auf 1 cbm Kammerraum, bei schwefelärmeren Erzen jedoch nur 2 kg Kammersäure. Ersteres entspricht einem Kammerraum von 2,22 cbm, letzteres einem solchen von 3 cbm für jedes Kilogramm wirklich als Schwefelsäure gewonnenen Schwefels. Ferner kommt es sehr darauf an, mit welcher Temperatur die Gase in die Kammern gehen. Je besser sie abgekühlt sind, um so weniger Volum nehmen sie für ein gleiches Gewicht ein, und um so weniger Kammerraum wird gebraucht werden. Schon aus diesem Grunde nimmt man mit Recht in England an, daß man bei Vorhandensein eines Glover-Thurmes, welcher die Gase sehr gut abkühlt, auf den gleichen Kammerraum mehr Pyrit brennen könne. Auch hat man in vielen Fabriken (s. oben) bemerkt, daß man im Winter für den gleichen Kammerraum entweder erheblich mehr Pyrit verbrennen kann, als im Sommer, oder daß man bei gleicher Production mit weniger Salpeter auskommt.

Eine außerordentliche Verminderung würde der Kammerraum erfahren können, wenn man, wie Bode es anregt (Dingl. Journ. CCXVI, S. 453; Wagner's Jahresber. f. 1875, S. 361) die Pyritöfen mit Sauerstoff anstatt mit atmosphärischer Luft speisen könnte. Da dieses jedoch im vollsten Maße, wie es Bode betitelt, nur eine Zukunfts-Betrachtung für Schwefelsäurefabrikanten ist, und da in den letzten Jahren durchaus keine billigere Quelle für Sauerstoff eröffnet worden ist, welche diese Zukunft der Gegenwart näher zu bringen geeignet wäre, so muß auf die Abhandlung verwiesen werden. Uebrigens war die Anwendung von Sauerstoff statt Luft in den Kammern schon 1871 für Terrell, Hogg und Tomlinson in England patentirt worden (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1872, S. 651).

Jedes Kammersystem muß außer den Bleikammern selbst eine Anzahl von Hülfsapparaten enthalten, welche zum Theil zu ihrem Betriebe absolut nothwendig sind, zum Theil zu dessen chemischer und technischer Controle dienen; die

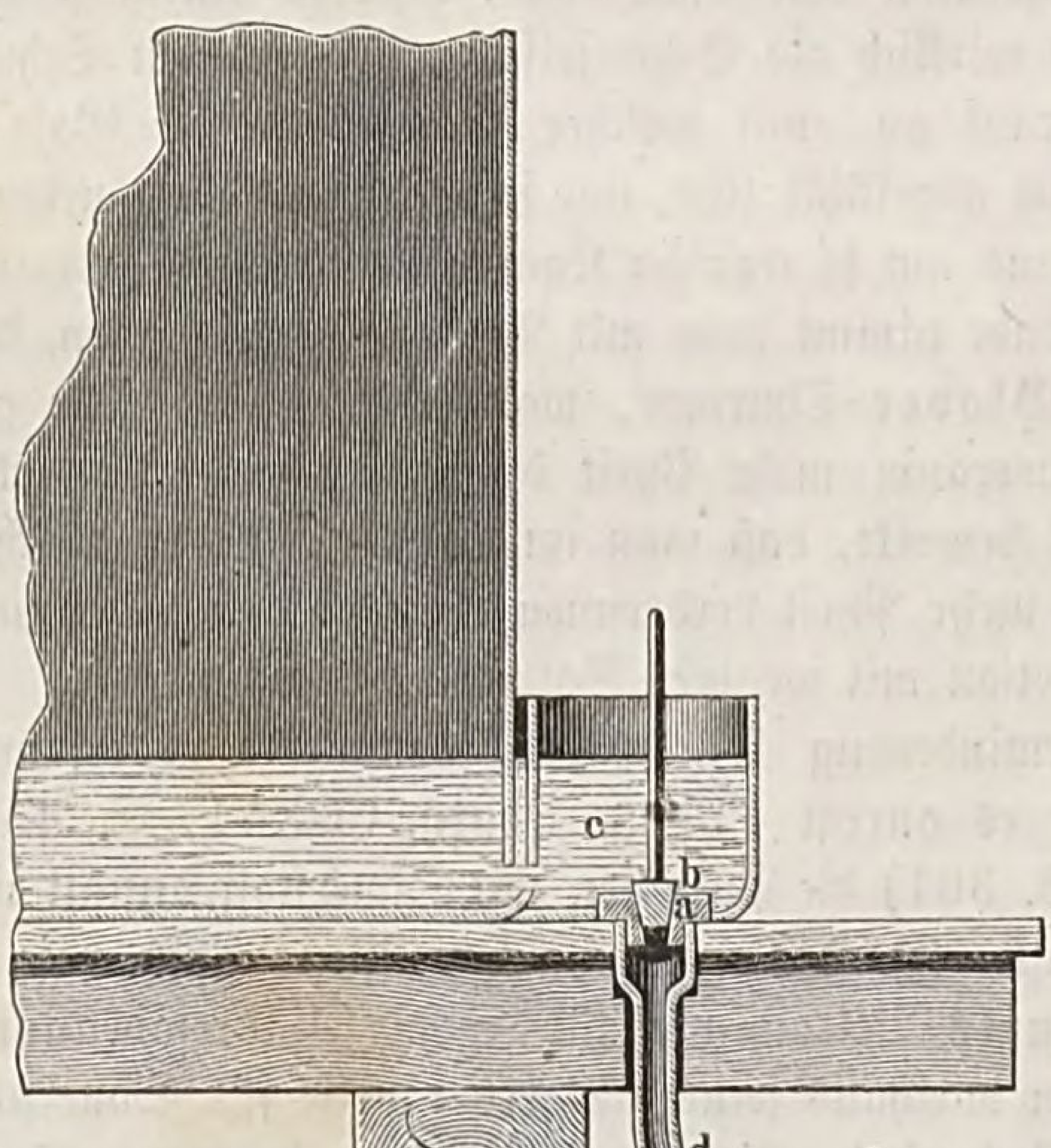
letzteren wollen wir als **Garnituren** der Bleikammern bezeichnen. Von den eigentlichen, nothwendigen Hülfsapparaten sind die folgenden wesentlich: diejenigen zur Einführung der Salpetersäure, zu der des Wasserdampfes (resp. Wassers) und zur Hervorbringung des nöthigen Zuges. Dazu kommt noch der Apparat zur Wiedergewinnung der salpetrigen Säure u. s. w., welcher aber im Zusammenhange für sich beschrieben werden soll, da ihn früher die meisten, und jetzt noch manche, namentlich kleinere Fabriken, entbehren.

Die Garnituren der Bleikammern

bestehen aus folgenden Stücken:

Abflußvorrichtung für die Säure. Man bringt nie an den Kammern selbst Hähne an, die sich allerdings aus Hartblei (4 oder 5 Blei auf 1 Antimon) ganz gut machen lassen, aber einmal sich zu leicht mit Bleisulfat verstopfen, und zweitens Schwierigkeiten verursachen, wenn die Verbindungsstelle undicht wird etc. Am besten bringt man neben der Kammer einen runden oder eckigen, oben offenen Bleikasten von derselben Höhe wie der Aufstand des Kammerbodens an, und verbindet diesen Kasten an oder dicht über dem Boden mit der Kammer durch ein weites Rohr; oder man löthet auch nur ein entsprechendes Stück an die Kammer an, wie es Fig. 126 bei *c* zeigt, und läßt zur Verbindung unten einen Schlitz. An dem zweiten Kasten kann sich dann ein Hahn befinden; häufiger aber, wie die Figur es zeigt, trägt er in seinem Boden einen Ventilsitz von Hartblei *a*, in welchen ein conischer Stöpsel aus demselben Metall mit eisernem überbleitem Griff paßt (*b*). Unten an den Ventilsitz ist das Abzugsrohr *d* entweder direkt angelöthet, oder durch einen offenen Trichter angefügt; letzteres gestattet zwar den Abfluß besser zu beobachten, führt aber bei irgend welcher Verstopfung zum Ueberlaufen.

Fig. 126.



Man kann auch, wie es Fig. 127 zeigt, einen Bleiheber anwenden, an den unten zwei Becher *a a* angelöthet sind, die ihn immer voll halten, so daß er in Thätigkeit tritt, sobald man einen seiner Schenkel in die Säure einsetzt.

Man läßt ihn dann mit dem zweiten Schenkel in einen großen Trichter des Ablaufrohres *b* münden. Aehnlich ist der in Knapp's Lehrbuch Bd. I, Thl. II, S. 357 abgebildete Heber.

Eine sehr gute Einrichtung ist folgende. Der Trichter des Ablaufrohres *a* ist verlängert, wie es die Figur 128 zeigt. Der Heber *b* ist in dem Gefäße *c*, das mit der Bodensäure communicirt, oder auch hinter dem Kammeraufstand selbst fest angebracht. Dagegen ist ein unten geschlossener Cylinder *d*, welcher den längeren Heberschenkel einfaßt, so aufgehängt, daß man ihn mit der Kette *e* über die Rolle *f* beliebig auf= und niederziehen und vermittelst Einhakens in den Haken *g* an jeder Stelle festhalten kann. Der Cylinder *d* bildet einfach eine Verlängerung des äußeren Schenkels von *b*; wenn er ganz hinaufgezogen wird, so daß sein Ueberlaufrohr *h* über das Niveau der Säure in *c* kommt, so wird er aufhören zu laufen; aber wenn *h* unter dieses Niveau kommt, wird der Heber sofort anfangen zu laufen, und zwar um so schneller, je tiefer man *d* herabläßt. Diese Einrichtung gewährt die Möglichkeit, mit aller Reinlichkeit zu arbeiten und den Säureabfluß beliebig schneller oder langsamer erfolgen zu lassen.

Fig. 127.

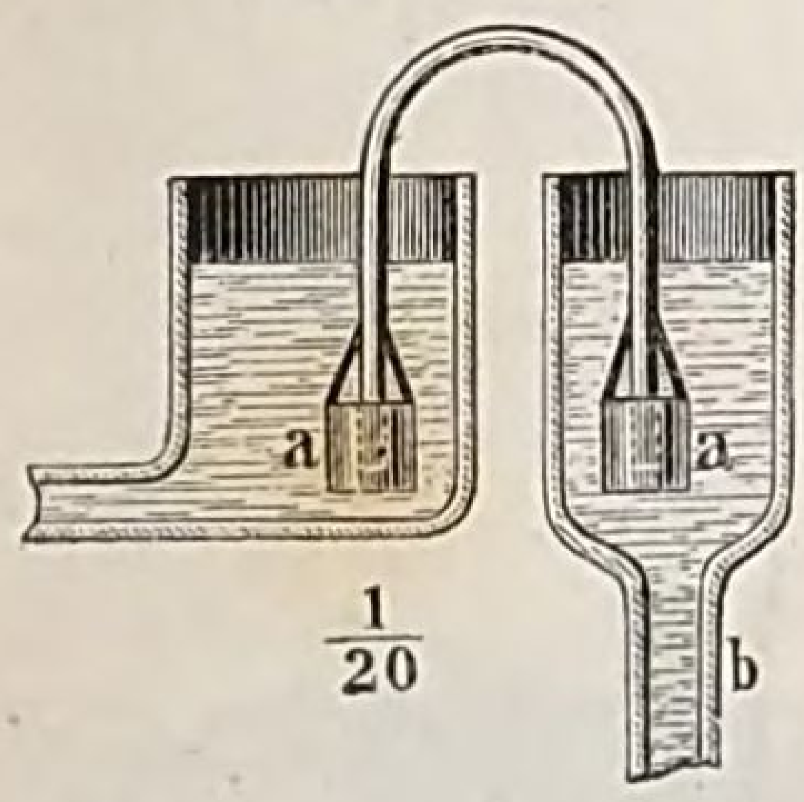
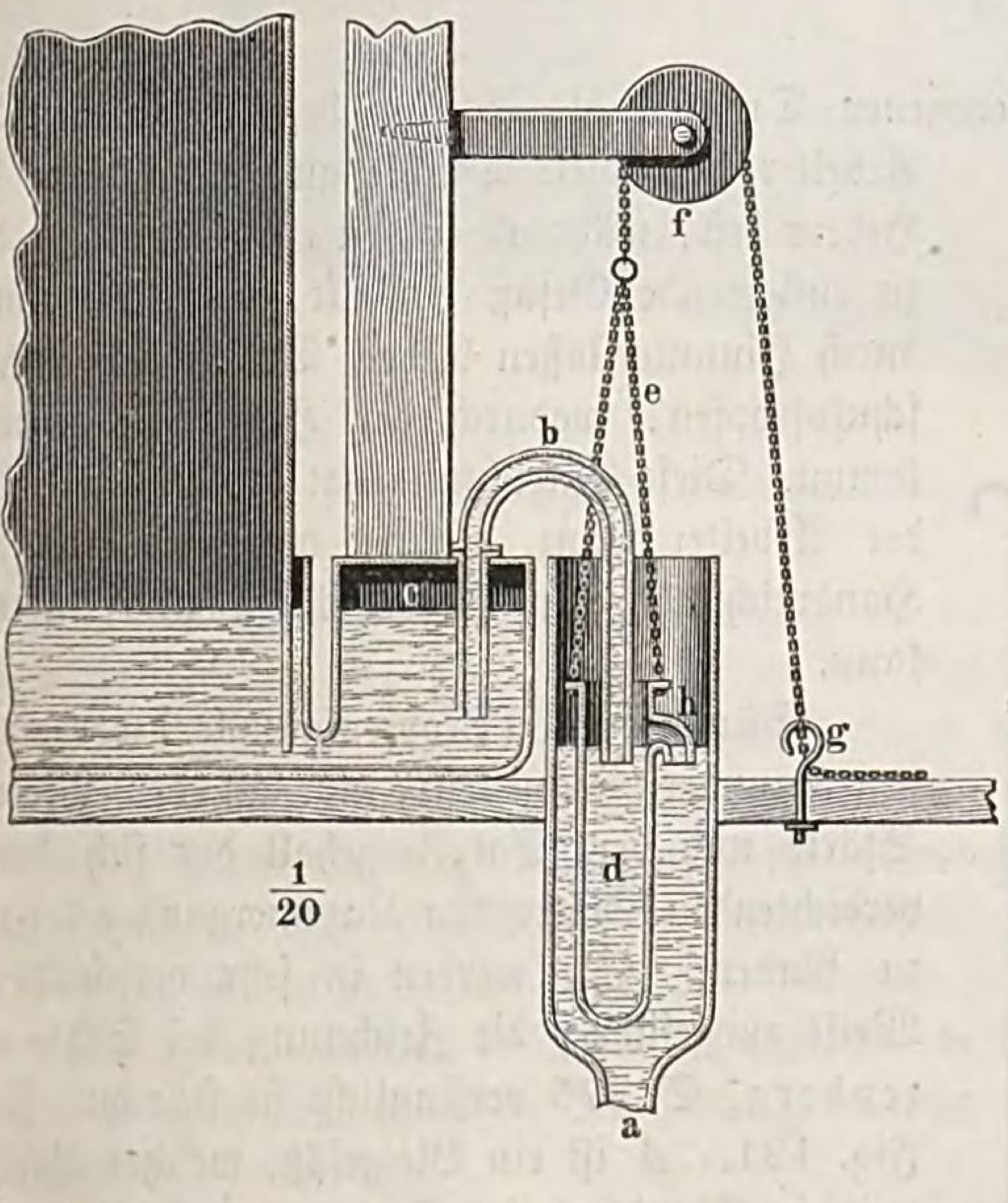


Fig. 128.

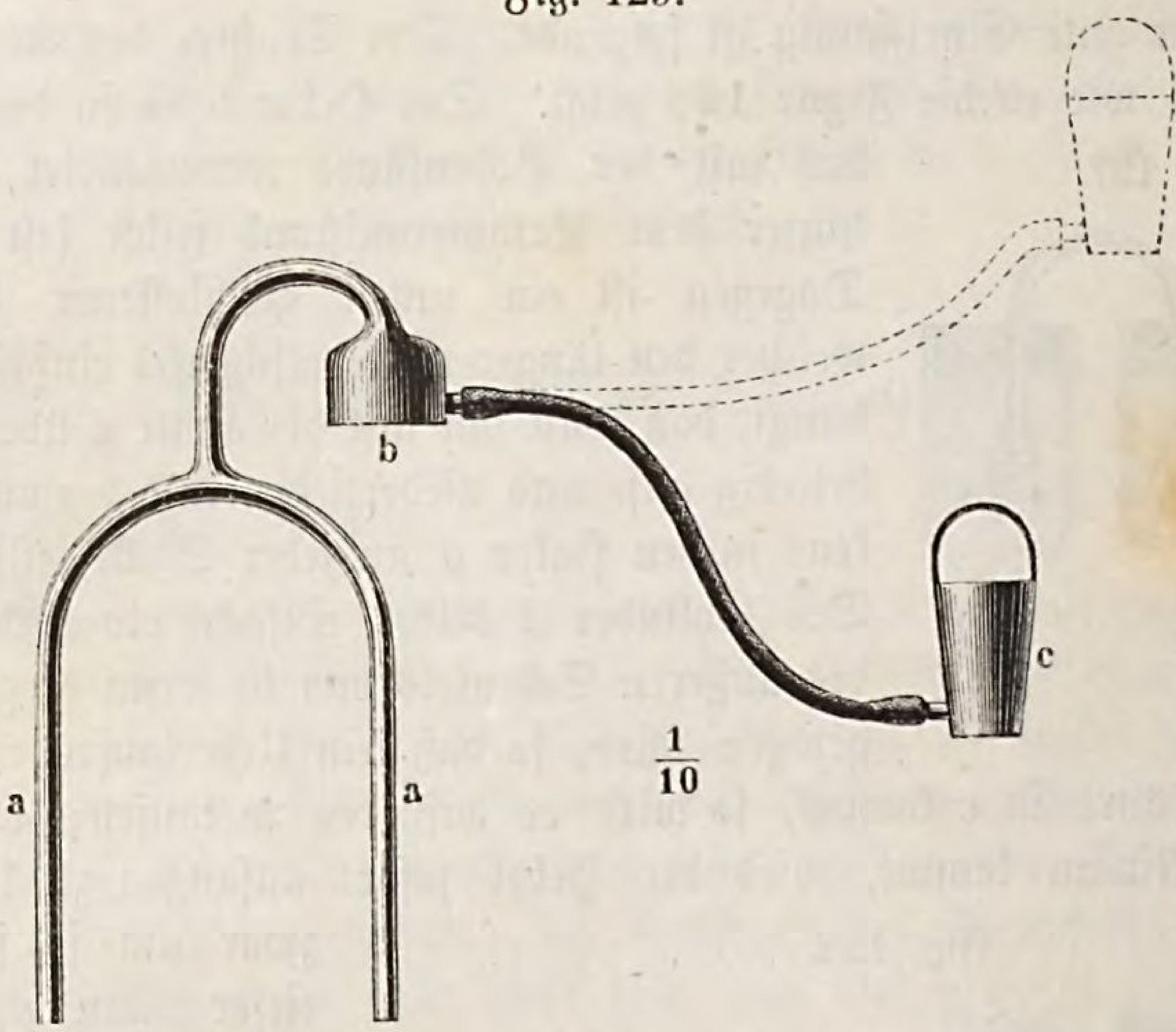


Figur 129 (a. f. S.) zeigt einen Heber, der für heiße Säuren u. dergl. dienlich ist, um an verschiedenen Orten in der Fabrik gebraucht zu werden. An den Scheitel des Hebers *aa* ist durch ein gebogenes Rohr das geschlossene Bleigefäß *b* angesetzt, welches durch einen Gummischlauch mit dem offenen Gefäße *c* in Verbindung steht. Man füllt letzteres mit Säure, hebt es in die punktirte Stellung, worauf sich erst das Gefäß *b* und dann der Heber *a* füllt, und senkt *c* nieder, worauf der Heber zu laufen anfängt, indem etwas Säure aus *b* nach *c* zurückläuft und so ein partielles Vacuum entsteht.

Eine andere Vorrichtung zum Füllen und Ansetzen von Hebern für Säuren, welche sich namentlich zum Entleeren von Säureballons eignet, ist die in Fig. 130 a. f. S. versinnlichte. Ein gewöhnlicher Glas= oder auch Bleiheber wird in

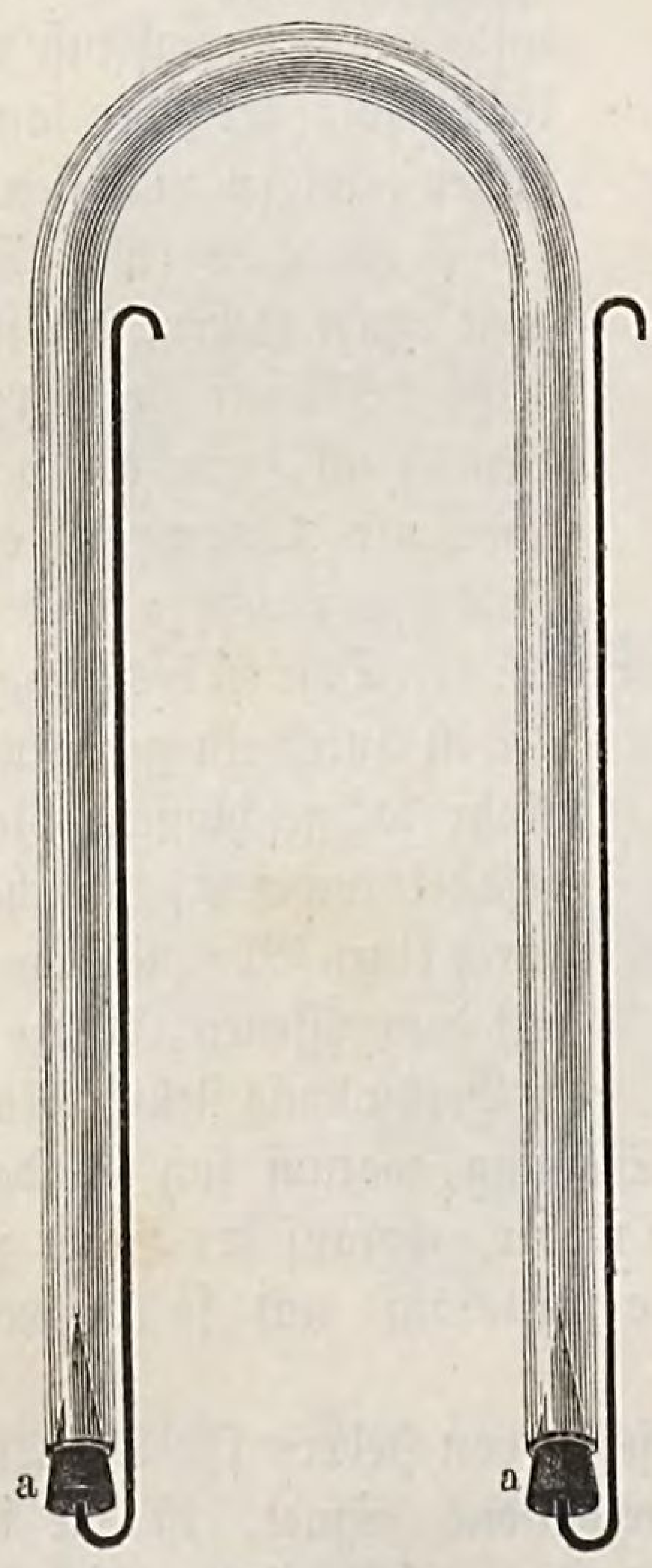
umgekehrter Stellung mit Wasser, nöthigenfalls auch mit Säure, gefüllt und durch die langen, sehr spitz conisch zulaufenden, biegsamen Kautschukpfropfen *a a*

Fig. 129.



geschlossen, welche an umgebogenen Drähten als Stielen befestigt sind. Der Arbeiter hält diese Drähte an den Armen des Hebers fest, während er den einen Arm in das zu entleerende Gefäß einsenkt, und löst dann durch Hinunterstoßen beider Drähte die Kautschukpfropfen, wodurch der Heber ins Laufen kommt. Diese Einrichtung hat den Vortheil, daß der Arbeiter ganz allein, ohne anderweitige Handreichung, den Heber füllen und ansetzen kann.

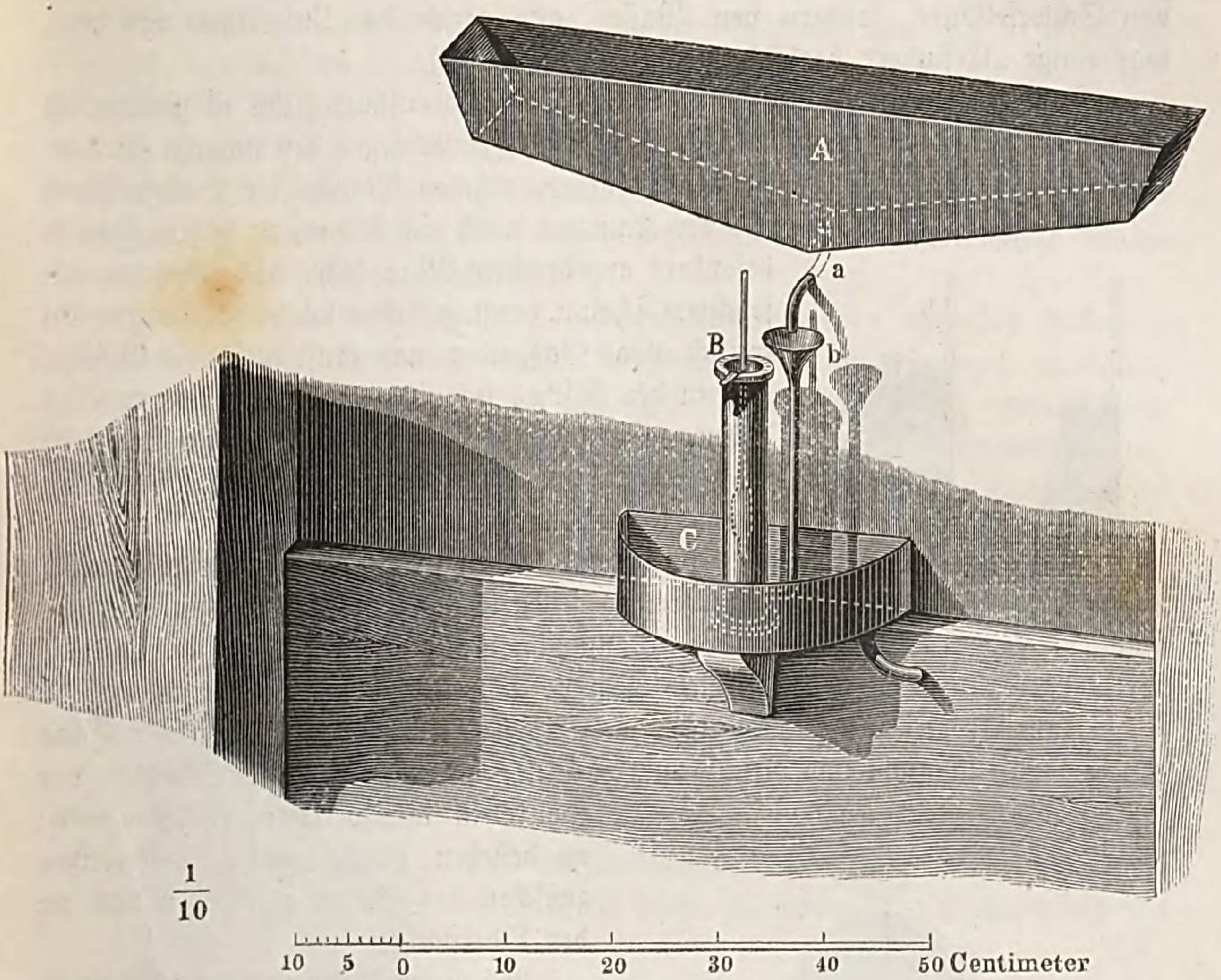
Fig. 130.



Säuretische (Tropfensammler) werden in den Kammern aufgestellt, um an der Menge, Stärke und dem Salpetergehalt der sich darin verdichtenden Säure den Kammergang erkennen zu können. Sie werden in sehr verschiedener Weise ausgeführt; die Zeichnung bei Schwarzenberg, S. 375 versinnlicht sie sehr gut, siehe Fig. 131. *A* ist ein Bleigefäß, welches ähnlich wie ein Wandkorb im Innern der Bleikammer, etwa 0,85 m über dem Boden, angebracht und an der Wand festgelöthet ist. Die in diesem Gefäß aufgefangene Säure fließt durch das Abzugsrohr *a*, welches die Wand der Bleikammer durchbricht und daran verlöthet ist, in das cylindrische Bleigefäß *B*, in dem sich ein Aräometer

befindet. Das Gefäß ist nahe über seinem Boden mit dem seitlichen Ansatzrohre *b* versehen, welches höher als *B* ist und oben mit einem Trichter endigt, in den die Säure einfällt. In Folge des hydrostatischen Druckes fließt also die

Fig. 131.



Säure fortwährend unten in das Gefäß *B* ein und oben durch eine kleine Schnauze wieder heraus, und gelangt in den Behälter *C*, aus welchem sie durch ein kleines Rohr in die Bleikammer zurückgeführt wird.

Wenn man an diesem Apparat zugleich die Menge der gebildeten Schwefelsäure bestimmen wollte, so müßte man ihm eine bestimmte Oberfläche geben, und die Säure in dem Cylinder *C* messen; verlassen kann man sich aber darauf doch nicht, und mißt darum lieber das Volumen in der Kammer selbst.

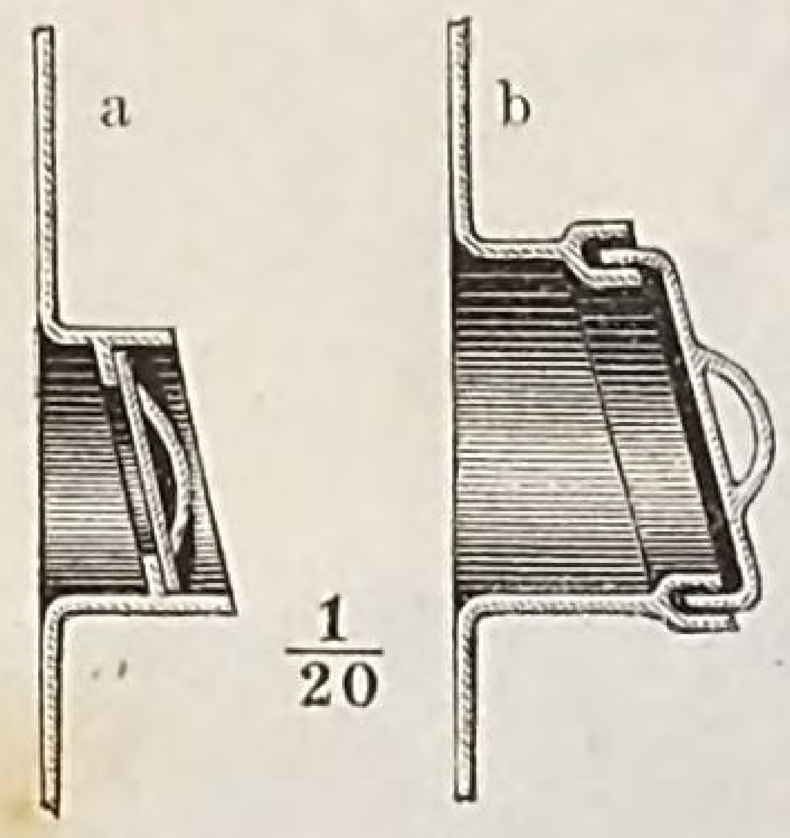
In vielen Fabriken befinden sich außerdem S-förmige Abtropfröhrchen in den Verbindungsröhren zwischen den Kammern, zu gleichem Zwecke wie die der Säuretische.

An anderen Orten traut man dem an die Wand der Kammer angelötheten Säuretisch nicht, sondern stellt solche Tische (horizontal oder nach Art eines Regenmessers) in einiger Entfernung von der Wand innerhalb der Kammer auf; der Tisch ruht dann auf von Bleiröhren gebildeten Füßen, oder auf einem Untersatze von hart gebranntem Thon u. dergl., um ihn über das höchste Niveau der Säure zu erheben, und hat einen durch die Kammerwand nach außen gehenden Ablauf. In manchen Fabriken (z. B. zu Außig) sind beiderlei Säuretische

neben einander vorhanden, und man bemerkt daselbst, daß der Wandtisch stets um 2 bis 3° B. schwächere Säure als der Innentisch giebt; augenscheinlich, weil an der Wand sich mehr Wasserdampf im Verhältniß zur Schwefelsäure condensirt. Dies ist freilich „Condensation“ im eigentlichen Sinne, aber nicht Condensation von Schwefelsäure, sondern von Wasser, also gerade das Umgekehrte von dem, was einige „Erfinder“ beabsichtigten (vergl. S. 258).

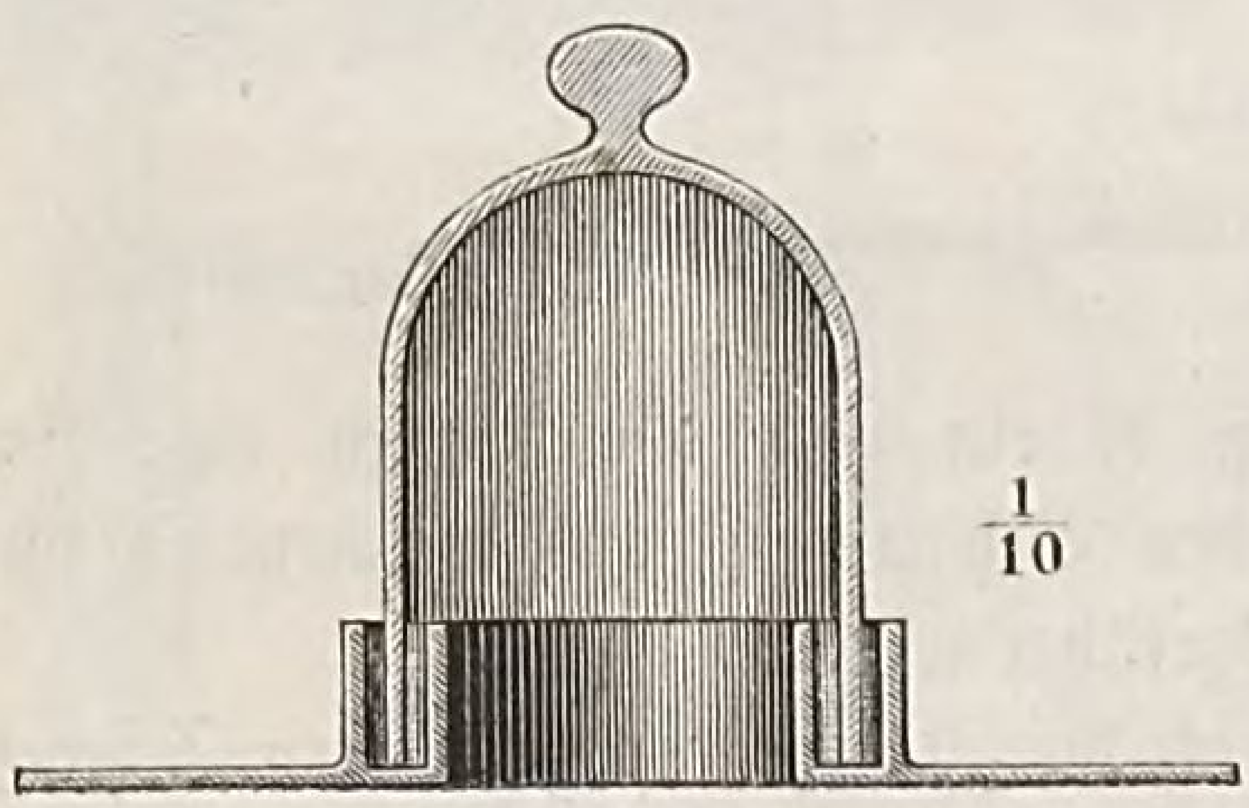
Zum Entnehmen von Proben aus der Bodensäure selbst ist gewöhnlich an einer Stelle der Kammer eine Nische durch Zurückbiegen des unteren Seitenrandes angebracht. Um ganz sicher zu gehen, nehmen Manche die Proben direkt aus der Kammer durch ein kleines, zu diesem Zwecke besonders angebrachtes Mannloch, das jedesmal mit feuchtem Thon u. dergl. gedichtet wird; dabei entweicht freilich etwas Gas, aber man läuft nicht die Gefahr, wie in der Nische, stagnirende Säure bekommen zu haben. Ein solches Mannloch mit seinem Deckel ist in Fig. 132 a im Durchschnitt gezeichnet, und genau ebenso können auch die großen Mannlöcher construirt werden. Man giebt den Deckeln wohl auch einen umgebogenen Rand, und läßt sie in eine mit feuchtem Thon gefüllte Nuth des Mannlochumfanges eingreifen (Fig. 132 b). Bei größeren Kammern bringt man mehrere Säuretische, Mannlöcher rc. an.

Fig. 132.



Zum Probeziehen selbst wendet man einen Stechheber von Blei oder Glas an, den man langsam und gleichförmig einsenkt, um möglichst alle Schichten der Säure in ihm vertreten zu bekommen; es bestehen häufig große Differenzen zwischen der Säure am Boden und an der Oberfläche.

Fig. 133.



Bei vielen Kammern (gewöhnlich in Deutschland, selten in England) sind Thermometer an verschiedenen Stellen ihrer Länge (etwa auf je 10 bis 15 m) eingelassen, deren Scala nach außen vorragt. Dieses Mittel ist selbstredend viel besser als das meist angewendete des Prüfens durch Auflegen der Hand auf die Kammerwand.

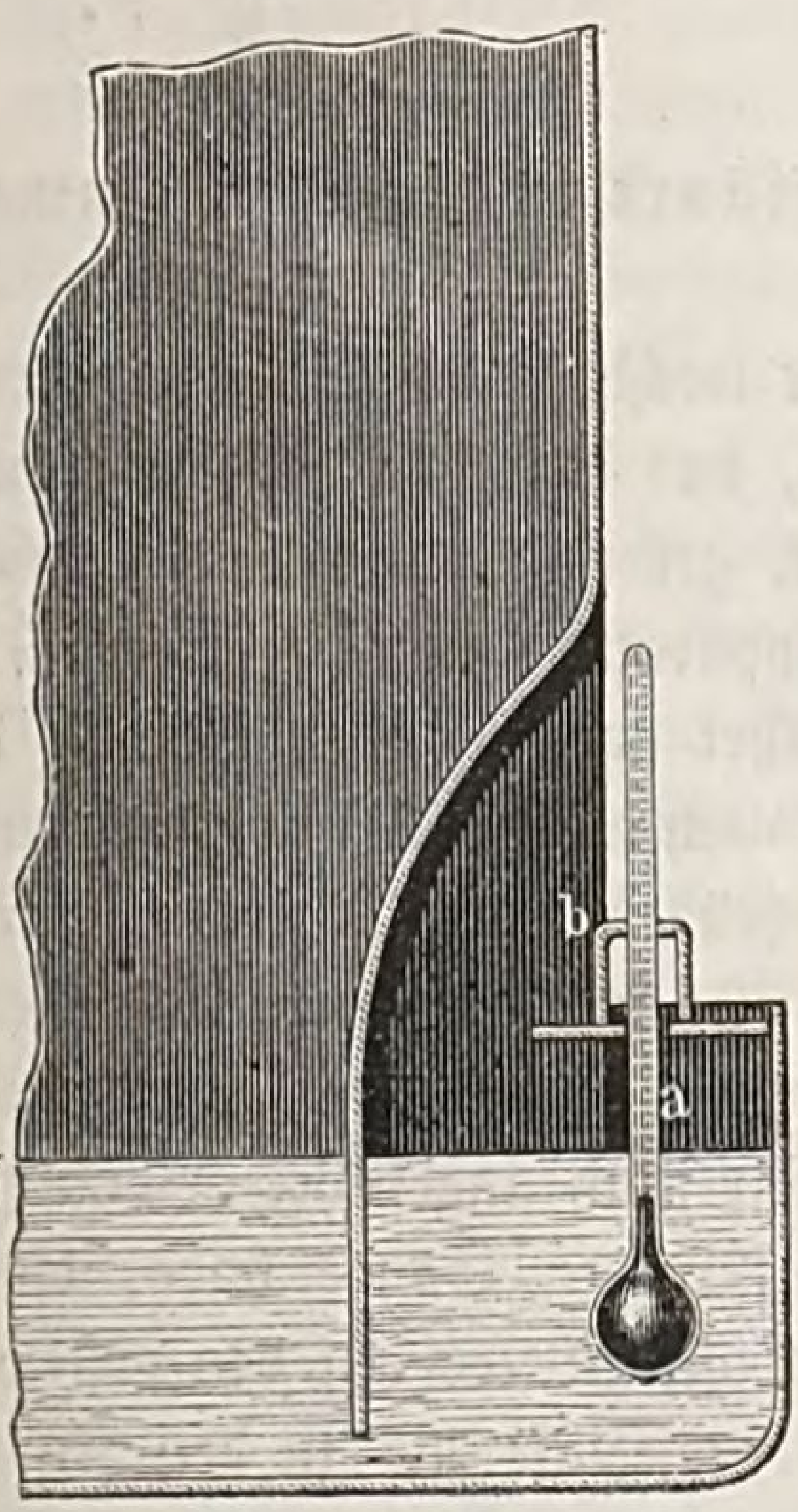
Auch findet man zuweilen Probestöpsel von Thon, um den Druck im Innern der Kammer beim Herausnehmen anzuzeigen; in quantitativer Weise kann man dies durch einfache gläserne Manometer ersehen. Die Spannung der Gase wird auch erkannt durch Aufheben der kleinen Mannlochdeckel, Fig. 133, welche immer oben auf der Kammerdecke mit hydraulischem Verschlusse angebracht sind, und welche zweckmäßig aus Glasglocken bestehen, um die Probescheiben zu beleuchten (s. u.).

Ein sehr empfindlicher Druckmesser wird von C. Vogt beschrieben (Journ. f. prakt. Chem. XIV, 284). Der Druck wird an der Bewegung einer kleinen Luftblase beobachtet, welche in einem horizontal liegenden, 4 bis 5 mm

weiten, calibrirten Glasrohre spielt. Das Glasrohr ist übrigens mit Wasser oder einer anderen Flüssigkeit gefüllt und steht beiderseits mit je einer am Boden tubulirten Flasche in Verbindung. Die eine ist 15 bis 16 cm, die andere 6 bis 8 cm weit; in beiden steht die Flüssigkeit gleich hoch. Auf den Spiegel der einen (weiteren) kann man durch geeignete Vorrichtungen den in den Bleikammern herrschenden Druck wirken lassen und dann seine Größe an dem Stande der Luftblase beobachten. Je größer der Unterschied der Weite des Röhrchens und der Flaschen ist, um so empfindlicher arbeitet der Apparat. Es sind Einrichtungen getroffen, vor dem Gebrauche ein Luftbläschen in das horizontale Röhrchen eintreten zu lassen, und nach dem Gebrauche wiederum gleiches Niveau in den beiden Flaschen herzustellen.

Zum Messen der Höhe des Säurestandes dienen entweder stationäre Maßstäbe von Blei, welche aber schwer abzulesen und nicht sehr genau zu machen sind, oder Stangen von Kupfer mit genauer Maßtheilung, welche jedesmal eingetaucht werden, aber immer an derselben Stelle, weil eine Kammer doch nie absolut im Niveau ist, oder die in Fig. 134 abgebildete Einrichtung eines Schwimmers *a*, geführt durch ein kleines Bleigerüst *b*, dessen obere Kante zugleich zum Ablesen des Schwimmers dient; sein Nullpunkt ist natürlich dem entsprechend bezeichnet. Freilich wird der Schwimmer je nach der Aenderung des specifischen Gewichtes in der Kammer mehr oder weniger tief einsinken, weshalb man ihm eine recht große Kugel giebt, um diesen Umstand weniger merklich zu machen; es ist sonst bei weitem das bequemste Mittel zur Ablesung des Säurestandes.

Fig. 134.



$\frac{1}{15}$

Ein sehr wichtiges Mittel zur Beurtheilung des Kammerganges, welches man aber merkwürdiger Weise in vielen Fabriken gar nicht findet, sind Glasscheiben zur Beobachtung der Farbe des Kammerinneren. Wenn man sich einmal an diese gewöhnt hat, so glaubt man sie gar nicht mehr entbehren zu können; so groß ist die Bequemlichkeit, welche sie gewähren. Man bringt die Scheiben (etwa 20 bis 25 cm im Quadrat groß) in bequemer Augenhöhe an, und zwar an den Stellen der Kammerlängsseiten, welche in einer Linie mit den durch Glasglocken bedeckten Mannlöchern in der Decke liegen; dadurch bekommt man hinreichende Beleuchtung. Stehen die Kammern unter Dach, so wird man sich auf andere Weise zu helfen wissen, um eine Beleuchtung der Scheiben hervorzubringen, z. B. durch zwei gegenüberstehende Scheiben, welche mit Fenstern in dem Kammerhause correspondiren &c. Die Scheiben werden in kleine Bleifalze mit Leinöl-Bleiweißkitt eingesetzt. Man findet öfters die Behauptung ausgesprochen, daß die Farbe des Gasgemenges, durch die ganze Breite der Kammer

hindurch, oder in der diagonalen Linie von der Seite bis nach dem Decken-Mannloch, betrachtet, zu dunkel sei, und daß es sich daher besser empfehle, solche „Laternen" in den Verbindungsröhren anzubringen. Dies ist das gerade Gegentheil dessen, was zweckmäßig ist; gerade weil die Gasschicht im ersteren Falle so viel tiefer ist, wird die Beobachtung der Farbe um so empfindlicher und genauer; ein Erblassen der Kammerfarbe, welches bei einer Gasschicht von 6 m Tiefe schon ganz deutlich ist, wird bei einem Rohre von 0,6 m Durchmesser erst wahrnehmbar werden, wenn es zehnmal intensiver ist. Nur in der ersten Kammer, oder da, wo nur eine sehr lange Kammer vorhanden ist, im ersten Theile derselben, wird durch die reichliche Condensation das Gasgemenge zu trüb und dunkel sein, als daß man seine Farbe beobachten könnte; das ist aber gerade dort ganz unnöthig, und man kann überhaupt die Glasscheiben dort ganz fortlassen, denn nur in dem letzten Theile des Kammersystemes kommt es darauf an, immer einen Ueberschuß von rothen Dämpfen wahrnehmen zu können. Der Verfasser steht also nicht an, aus eigener vieljähriger Erfahrung die Anbringung von Glasscheiben in oben erwähnter Art in den Kammerwänden selbst auf das wärmste zu empfehlen.

Apparate zur Einführung der Salpetersäure in die Bleikammern.

Diese theilen sich in zwei große Classen, je nachdem die Salpetersäure aus einem Gemisch von Salpeter und Schwefelsäure, das durch die Röstgase aus den Brennern erhitzt wird, in gasförmiger Gestalt, gemischt mit den Röstgasen, in die Kammern eintritt, oder in besonderen Apparaten in flüssiger Form bereitet und in solcher in die Kammern eingeführt wird. Welches von beiden Systemen das beste sei, darüber sind die Ansichten noch nicht völlig übereinstimmend. Das System mit gasförmiger Säure, welches früher ganz allgemein war, das auch jetzt noch in ganz England das herrschende ist und auf dem Continent an vielen Orten angetroffen wird, hat den Vorzug der größeren Einfachheit und Ersparniß an Arbeit und Brennmaterial. Der dafür auch angeführte Vorzug, daß man geringeren Verlust als bei der Darstellung flüssiger Säure habe, die man doch wieder vergasen müsse, ist freilich nicht so groß, als es auf den ersten Blick aussieht, denn bei einem irgend längeren Wege der Gase bis zu den Kammern wird sich leicht etwas Salpetersäure verdichten und zum Zerfressen des Mauerwerks, Eisens 2c. Veranlassung geben, während die flüssige Salpetersäure immer genau da eingeführt wird, wo man sie braucht. Auch wird in Folge der Anwesenheit von Salpetersäure im Röstgase die Schwefelsäurebildung in demselben leicht zu früh anfangen, ehe das Gas in die Kammern gelangt ist, namentlich wenn es durch Säureverdampfpfannen, Flugstaubkammern und dergleichen zu stark abgekühlt wird. Bei Anwendung des Glover-Thurmes jedoch fällt diese Gefahr so gut wie ganz weg. Dagegen befürchten Manche, daß in den Salpeteröfen bei zu starker Hitze der Röstgase das Zersetzungsgefäß so heiß werden könne, daß sich ein Theil der Salpetersäure nicht nur zu niederen Säuren des Stickstoffs, sondern bis zu Stickoxydul oder gar freiem Stickstoff hinab zersetzt; doch nehmen die Arbeiter ge-

wöhnlich so viel Schwefelsäure, daß dieser Fall nicht leicht eintreten wird, und die Bildung von Stickoxydul oder gar Stickstoff findet gar nicht so leicht statt, wie man früher gemeint hat (s. später). Die Vortheile, welche die Einführung der Salpetersäure in flüssiger Form gewährt, sind folgende: Erstens die Vermeidung des Einströmens von falscher Luft in die Kammern und des Ausströmens von Röstgasen in die Atmosphäre, welche beide bei vielen (aber nicht allen) Systemen der Anwendung von gasförmiger Säure eintreten und häufig sehr lästig fallen. Zweitens die Möglichkeit, beliebige Mengen von Salpetersäure anzuwenden und zwar so schnell wie man will, innerhalb der Grenzen der Cascadenoberfläche, während man in dem anderen Falle von der Hitze der Röstgase abhängig ist, welche gerade bei schlechtem Röstprocesse, wo man am meisten Salpetersäure braucht, zuerst im Stiche läßt. Drittens und vor allem die genaue Regulirung, welche die Speisung mit flüssiger Säure zuläßt, und der ganz continuirliche Zulauf derselben, im Gegensatz zu der stoßweisen Entwickelung der gasförmigen Säure aus der Salpetermischung. Diese Vortheile haben dahin geführt, daß auf dem Continent viele der neueren Fabriken zur flüssigen Salpetersäure übergegangen sind; daß sie dabei weniger Nitrat consumiren, als die mit Salpetermischung arbeitenden, ist jedoch keineswegs der Fall.

Nach Muspratt's Dictionary of Chemistry (1852) II, 1029 soll sogar umgekehrt ein continentaler Fabrikant, der früher mit flüssiger Salpetersäure arbeitete, in England die Anwendung des festen Salpeters gesehen und bei seiner Rückkehr nach Hause ein Drittel seines Salpeters durch Einführung des englischen Processes erspart haben. Dieses spricht freilich nicht sehr für die Sorgfalt, mit der jener Fabrikant früher gearbeitet hatte, und ist sicher in keiner Weise maßgebend. In neuerer Zeit ist der entgegengesetzte Uebergang häufig vorgekommen. Nur dann wird die Anwendung der flüssigen Salpetersäure Nachtheil bringen, wenn der Einführungsapparat für dieselbe nicht so construirt ist, um sie vollständig zu verflüchtigen oder in gasförmige Producte zu verwandeln, ehe sie den Boden der Kammer erreicht, den sie sonst angreifen würde. Die Zersetzung der Salpetersäure geschieht durch die Einwirkung der schwefligen Säure und des Wasserdampfes, und diese müssen so einströmen, daß ihnen die Salpetersäure möglichst ausgesetzt ist.

In sehr großen Fabriken hat die Anwendung des festen Salpeters den Vortheil, daß man einer solchen Beschädigung der Kammer, wie sie bei unvorsichtiger Behandlung mit flüssiger Säure bei nicht ganz genauer Aufsicht eintreten kann, nicht ausgesetzt ist, während doch auch die stoßweise Entwickelung der Salpeterdämpfe dadurch weniger schädlich wird, daß man mehrere Entwickelungsapparate anbringt, und dieselben abwechselnd beschickt, etwa alle Stunde, nachdem gerade ein neuer Pyritofen beschickt worden ist. Man bekommt auf diese Weise die größere Entwickelung von Salpeterdämpfen parallel laufend mit derjenigen von schwefliger Säure, was sicher recht rationell genannt werden kann. Noch sicherer wird dies, wenn man eine Einrichtung anbringt, um die zur Zersetzung des Salpeters dienende Schwefelsäure nicht auf einmal, sondern allmälig zulaufen zu lassen. In der That arbeiten die besten der großen englischen Fabriken, welche sämmtlich festen Salpeter anwenden, mit ebenso wenig Salpeter und mit ebenso gutem Ausbringen an Schwefelsäure, als dies die besten der mit flüssiger Salpetersäure arbeitenden continentalen Fabriken thun, und auch auf dem Continent arbeiten

viele Fabriken mit festem Salpeter ganz ebenso günstig als ihre Nachbaren mit Salpetersäure.

Nach sehr sorgfältigen Erkundigungen und Ermittelungen möchte ich meine eigene Meinung in folgendem zusammenfassen. Bei sorgfältiger Arbeit und bei Eintheilung der Salpetereinführung auf mehrere abwechselnd beschickte Apparate ist ein Mehrverbrauch von Salpeter bei Anwendung von festem Salpeter gegenüber der von Salpetersäure nicht zu constatiren. Freilich spricht für die letztere dann noch immer die leichte Regulirung und die Vermeidung von Gasverlusten, welche allerdings bei guten Salpeterapparaten auch so gut wie ganz erreicht ist. Diese Vorzüge der Salpetersäure scheinen mir aber die unläugbaren Mehrkosten und Umstände ihrer Bereitung, gegenüber der Anwendung von festem Salpeter, und die Gefahr für die Arbeiter beim Handhaben der Ballons nicht aufzuwiegen, und ich würde mich nur dann allenfalls für die Salpetersäure entscheiden, wenn schon ohnehin solche für Verkaufszwecke in der Fabrik dargestellt wird; eine Salpetersäurefabrikation nur oder wesentlich zum Zwecke der Versorgung der Bleikammern einzurichten, halte ich für verfehlt; ja ich habe sogar Fabriken angetroffen, welche festen Salpeter für die Schwefelsäurefabrikation anwendeten, trotzdem sie daneben Salpetersäure für den Verkauf darstellten. Als Vermittelung zwischen beiden Systemen dient die Speisung mit Salpeterlösung, welche von manchen für das einfachste und billigste gehalten wurde, aber sich nicht recht bewährt hat; jedoch muß darüber unten das Nähere verglichen werden.

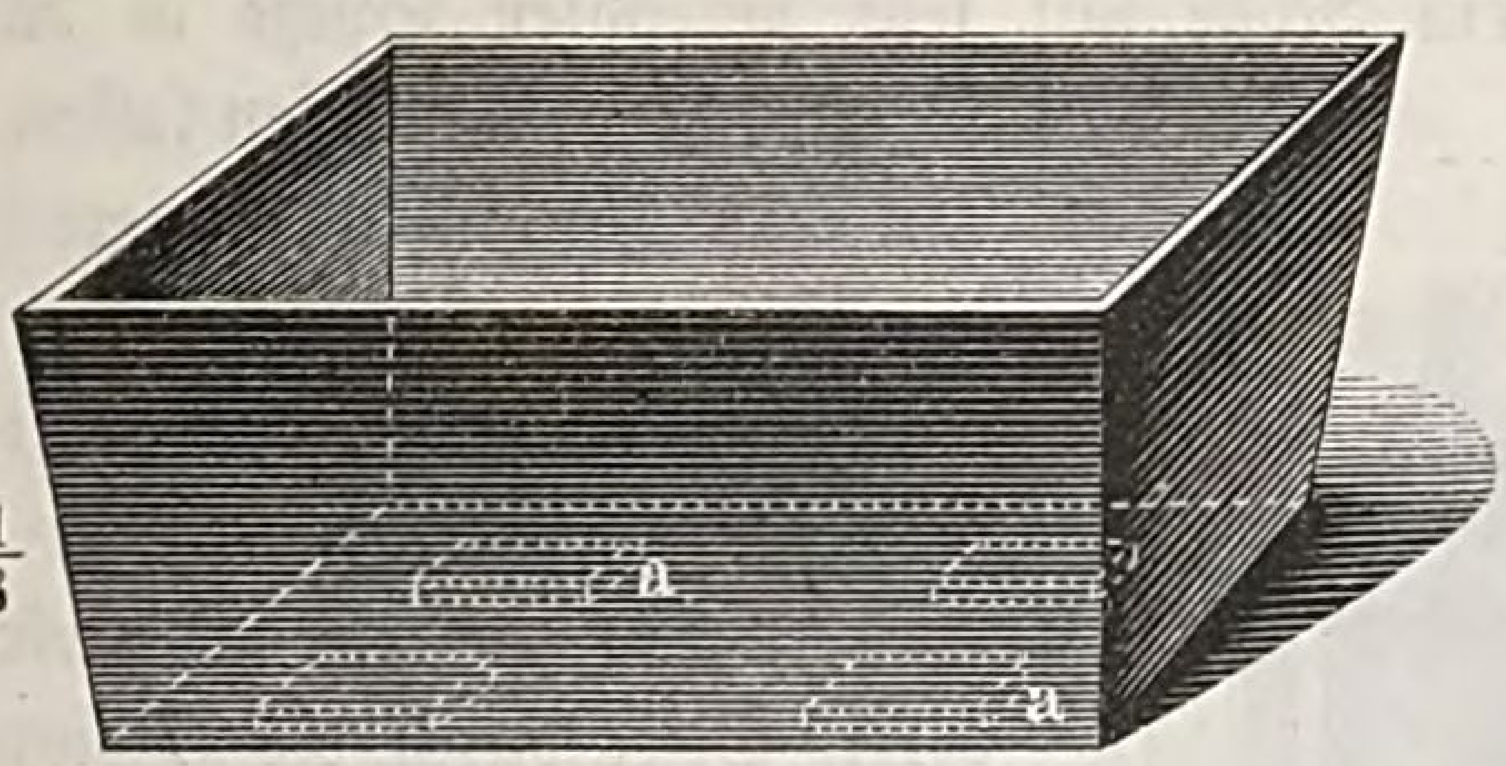
Wir werden nun beide Arten der Salpetersäureeinführung besprechen, und zwar zunächst die

Einführung der Salpetersäure im gasförmigen Zustande.

Die dafür gebräuchlichen Einrichtungen sind zum Theil schon oben, bei Beschreibung der Schwefel- und Pyritöfen, an den passenden Stellen besprochen worden. Es ist daselbst auch schon auf die Nachtheile hingewiesen worden, welche es mit sich bringt, wenn man die Salpetertöpfe in die Oefen selbst oder überhaupt so aufstellt, daß das überkochende saure Natriumsulfat in die Oefen laufen kann. Man bestimmt also neuerdings immer (wenigstens in England) einen speciell für diesen Zweck im Gascanale hergestellten weiteren und höheren Raum, den Salpeterofen, für diesen Zweck. Derselbe liegt über, oder noch besser hinter den Pyritbrennern, besitzt die nöthigen Arbeitsthüren und eine Bodenplatte von Gußeisen mit aufstehendem Rande zur Aufsammelung des Ueberkochenden. Die Salpetertöpfe selbst haben verschiedene Gestalten, wie sie z. B. Fig. 135 zeigt. Bei *a a* sieht man unter dem Boden angegossene Leisten, welche das Hin- und Herschieben erleichtern. Sie fassen $3^1/_2$ bis 5 kg Salpeter. Die Arbeit mit diesen Töpfen, welche man merkwürdigerweise noch in manchen sonst tadellos eingerichteten Fabriken trifft, ist eine sehr mühsame und unvollkommene. Während des Entleerens und Füllens müssen die Thüren des Gascanals weit offen bleiben, was noch schädlicher, als bei den Kiesbrennern ist. Die schweren Töpfe mit ihrer geschmolzenen Füllung müssen mit langen gabelförmigen Werkzeugen erfaßt, her-

ausgezogen und entleert werden, wozu große Kraft und Geschicklichkeit gehört. Die frischen Töpfe werden mit Salpeter beschickt in den Ofen gerade innerhalb der Thür gestellt, aus einem Kruge die nöthige Schwefelsäure nach Augenmaß zugegossen und der Topf weiter hinein an seinen Platz gestoßen; dann erst kann man die Thür schließen. Wenn der Zug gut ist, so dringt sehr viel Luft, welche hier gar kein Hinderniß, wie in den Pyritöfen, vorfindet, ein; wenn er aber nicht sehr stark ist (wie das gewöhnlich der Fall sein wird), so dringt so viel Gas heraus, daß man die Operation („potting“ heißt sie im Englischen) weit hin in der Nachbarschaft riechen kann. Zwar könnte man diesem durch specielle Schiebervorrichtungen zum größten Theil vorbeugen, scheut aber wieder die Complication der Einrichtung dazu (siehe jedoch den amtlichen Belgischen Bericht von 1855, S. 23). Die Salpetertöpfe nützen sich sehr schnell ab und müssen oft erneuert werden, namentlich, wenn man zur Zersetzung des Salpeters, wie dies der Bequemlichkeit wegen häufig geschieht, Kammersäure anwendet; sie halten viel länger, bei besserer Zersetzung des Salpeters, wenn man 60grädige Schwefelsäure nimmt.

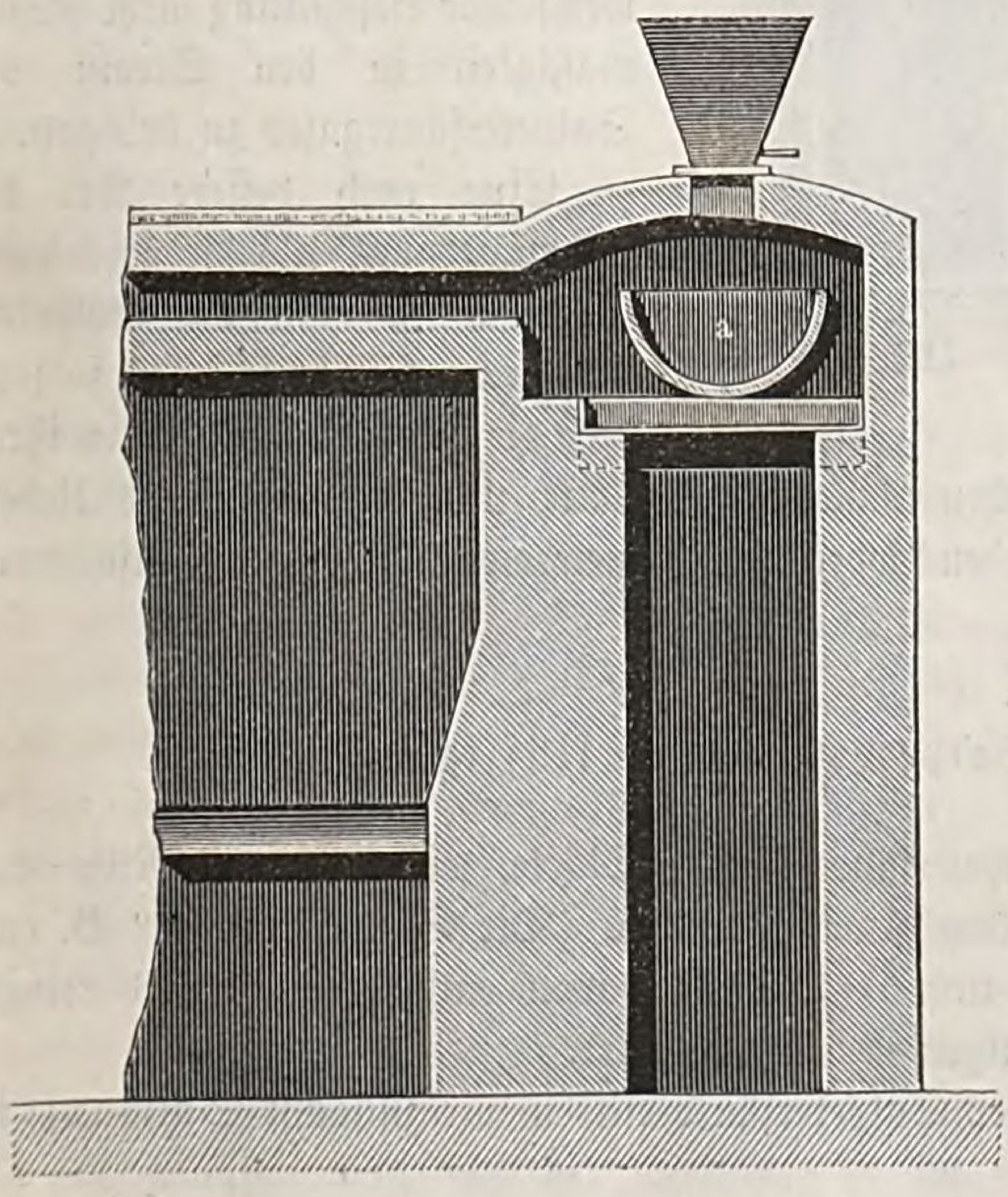
Fig. 135.



$\frac{1}{8}$

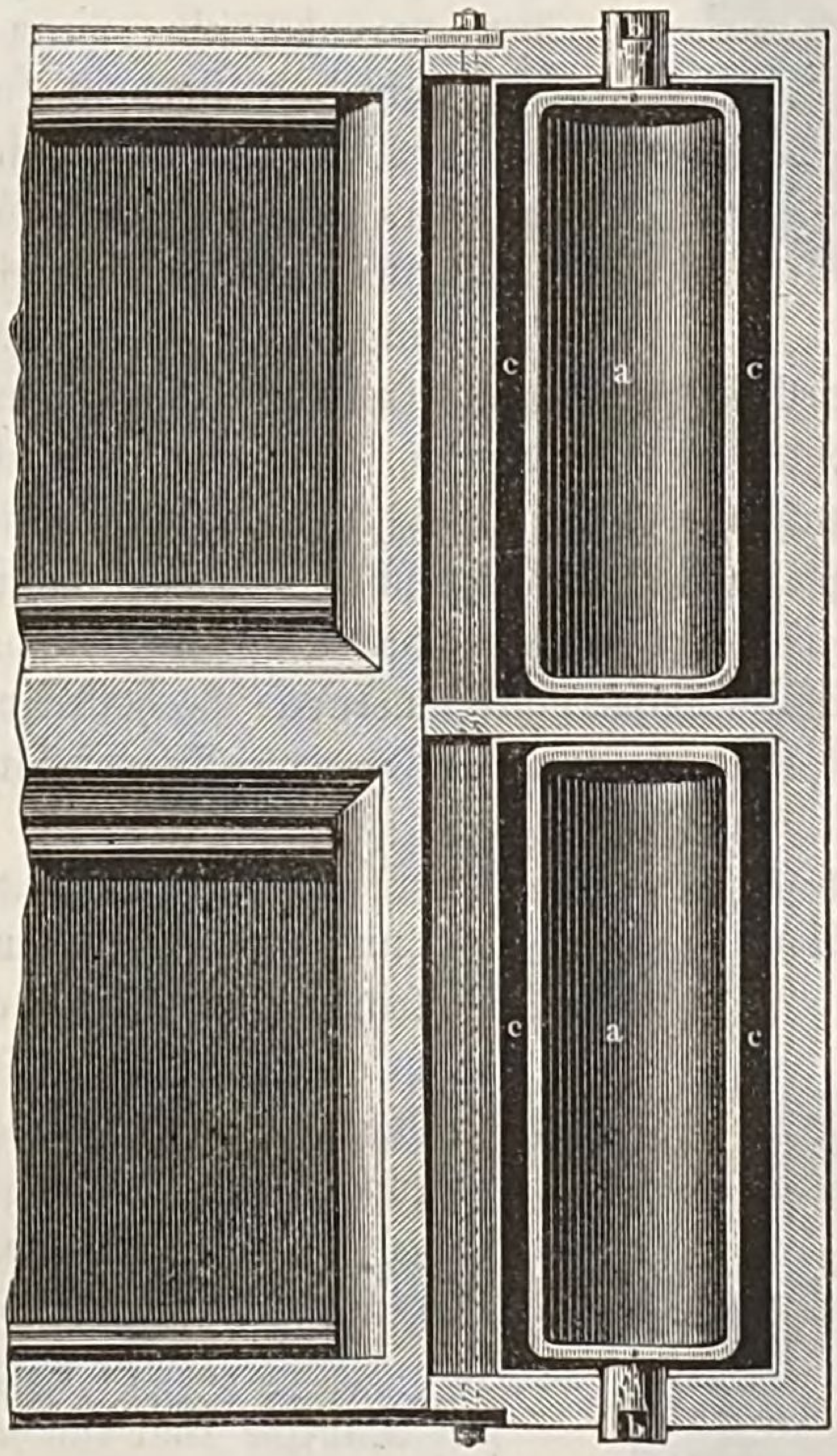
Viel vollkommener als die eben beschriebene Methode ist diejenige, wobei der Salpeter in einem feststehenden Apparate zersetzt, und das flüssige saure Natriumsulfat durch ein Rohr abgelassen wird. Dazu dient ein halbcylinderförmiger gußeiserner Apparat *a*, Fig. 136 u. 137 (a. f. S.) mit angegossenem, etwas conisch ausgebohrtem Rohre *b*. Dasselbe ragt aus dem Salpeterofen heraus und ist während der Operation durch einen eingeschliffenen Eisenstopfen mit langem Stiel verschlossen; außen befindet sich darunter eine Eisenplatte mit Rand zum Auffangen des ausfließenden Sulfats, welches darauf sofort erstarrt. Die inwendig angebrachte Platte *c* fängt das Ueberschäumende auf. Der Salpeter wird

Fig. 136.



durch den mit Schieber versehenen Rumpf *d* eingebracht, und nach Wiedereinstecken des Schiebers durch Auffüllen mit der nächst zu verwendenden Quantität Salpeter gasdicht gemacht. Ein (in der Zeichnung nicht angegebenes) S-förmiges Rohr dient zum Einfüllen der Schwefelsäure, für welche am besten ein kleines Reservoir mit Hahn oder Heber sich darüber befindet; man sollte die Schwefelsäure aus dem Reservoir durch ein Rohr mit sehr verengter Spitze in das S-förmige Rohr einlaufen lassen, damit das Einlaufen längere Zeit dauert und der Salpeter nur allmälig zersetzt wird. Eine (ebenfalls nicht gezeichnete und oft nicht vorhandene) eiserne Rührkrücke, deren Stiel durch die Steinwand in einer so dicht wie möglich schließenden oder mit Lehm verklebten Oeffnung geht, dient zum Ausgleichen der Mischung in der Pfanne, und zum Umrühren mit der Säure. Man beschickt einen Apparat von der hier gezeichneten Größe mit je 25 kg Salpeter, den man bequem in 2 Stunden zersetzen kann. Jedenfalls aber sollte man zwei oder mehr solche Apparate haben, um durch abwechselnde Beschickung mehr Regelmäßigkeit in den Strom des Salpetersäuregases zu bringen.

Fig. 137.



Eine noch bessere Art der Einmauerung, als die gezeichnete ist es, wenn man die Salpeterpfannen auf Eisenschienen so setzt, daß die Röstgase auch unter ihren Boden, also ringsherum, streichen können; die Platte zum Auffangen des Ueberschäumenden, welche ebenfalls den Boden des Salpeterofens bildet, muß also etwas tiefer angebracht sein.

Einführung der Salpetersäure im flüssigen Zustande.

Man verwendet die Salpetersäure in der Stärke, wie sie ohne Mühe aus den früher beschriebenen Retorten gewonnen wird. Die Säure von 38° B. enthält gerade 50 Proc. NHO_3 und 100 Theile davon entsprechen 67,46 reinem oder 71,01 Theilen 95procentigen Natriumsalpeter.

Ueber die Einführung der Salpetersäure citiren wir zunächst Schwarzenberg's Werk, S. 345 ff.

„Fertig gebildete Salpetersäure kann nicht leicht anders als in tropfbar flüssigem Zustande in die Bleikammern eingeführt werden. Dabei ist es für den guten Erfolg des Betriebes von großer Wichtigkeit, einen möglichst gleichförmigen, continuirlichen Zufluß der Säure herzustellen, der sich leicht nach Bedürfniß regeln lassen muß. Am einfachsten läßt sich dies mit Hülfe eines von Mariotte erfundenen Apparates ausführen, welcher eine constante Ausflußgeschwindigkeit giebt und der in mehreren Schwefelsäurefabriken, z. B. auf den Freiberger Werken benutzt wird. Fig. 138 (a. f. S.) stellt einen solchen Apparat im Maßstab von $^1/_{10}$ der wirklichen Größe dar. Das aus gebranntem Thon gefertigte Gefäß *A*, welches die Salpetersäure enthält, ist mit dem durchbohrten Kautschukpfropfen *a*, in welchen die Glasröhre *b* luftdicht eingesteckt ist, geschlossen. Diese Röhre dient als einziger Weg, auf dem atmosphärische Luft in das Gefäß *A* eindringen kann, um den Raum der durch den Hahn *c* ausfließenden Säure einzunehmen. Da die über dem Niveau *hh'*, bis zu welchem die Glasröhre herabreicht, befindliche Flüssigkeit durch den Druck der Atmosphäre getragen wird, so kann nur die Druckhöhe der Säure, welche unter diesem Niveau ist, auf den Ausfluß wirken. Diese wirksame Druckhöhe bleibt aber constant, so lange die Säure nicht unter dieses Niveau herabsinkt. Zur Beobachtung des Standes der Flüssigkeit im Gefäß dienen der dicht eingesetzte gläserne Niveauzeiger *d* und der daneben stehende aus Blei gefertigte Maßstab *e*. Die Nachfüllung des Gefäßes kann durch die offene Glasröhre *b*, welche zu diesem Zweck am oberen Ende mit einem Trichter versehen ist, geschehen. Dabei ist der Pfropf *a* etwas herauszuziehen, um der verdrängten Luft den Ausfluß zu gestatten; diese Manipulation kann aber vermieden werden, wenn man eine zweite enge Röhre in den Pfropf einsteckt, welche mit einem Quetschhahn geschlossen und nur während der Füllung des Gefäßes geöffnet wird. Die ausfließende Säure gelangt durch gläserne oder thönerne Röhren, deren Anfang bei *f* sichtbar ist, in eine der Bleikammern auf die Vertheilungsapparate.

In mehreren Fabriken regelt man den Zufluß der Salpetersäure vermittelst zweier Reservoire, welche in Fig. 139 (a. S. 289) dargestellt und mit *E* bezeichnet sind. Sie werden abwechselnd gefüllt, indem man nach Ablauf von je 12 Stunden einem derselben die nöthige Salpetersäure zuführt, so daß also jedes in 24 Stunden einmal neu gefüllt wird. Der Zufluß der Säure in die Bleikammer findet fortwährend aus beiden Reservoiren zugleich statt; wenn das eine derselben die Hälfte seiner Säure abgegeben hat, so ist das andere leer geworden und wird frisch gefüllt. Auf diese Weise compensirt man einigermaßen den Wechsel der Druckhöhen und erzielt eine größere Gleichförmigkeit des Zuflusses der Säure, als bei Anwendung eines einzigen offenen Reservoirs, kann aber selbstverständlich bei Weitem nicht die beim Apparat von Mariotte stattfindende Regelmäßigkeit erreichen.

Die eingeführte Salpetersäure muß im Inneren der Bleikammer auf eine große Oberfläche ausgebreitet werden, um sie der Einwirkung der schwefligen Säure genügend auszusetzen. Dazu dienen Cascadenapparate, welche aus cylinderförmigen Gefäßen von gebranntem Thon zusammengesetzt sind und von denen Fig. 139 ein Bild im Maßstab von $^1/_{50}$ der wirklichen Größe giebt. Bei *A* sieht man den

verticalen, durch die Mittellinie gehenden Durchschnitt eines ganzen Systems; *B* giebt nur dessen unteren Theil im Durchschnitt, den oberen aber als Ansicht; *C* stellt das Ganze als Ansicht dar. Jedes System besteht aus vier in einander ge-

Fig. 138.

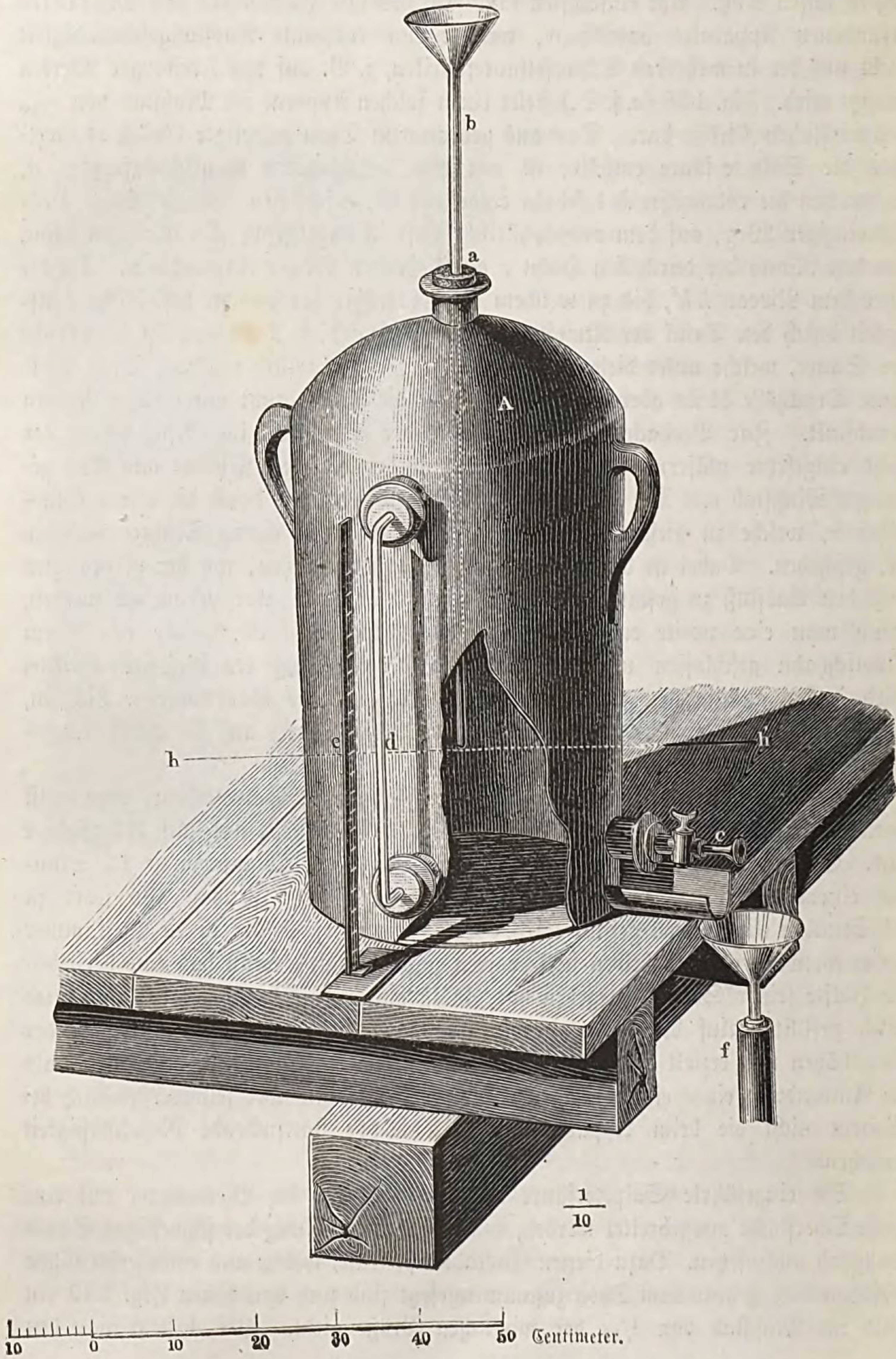



Fig. 159.

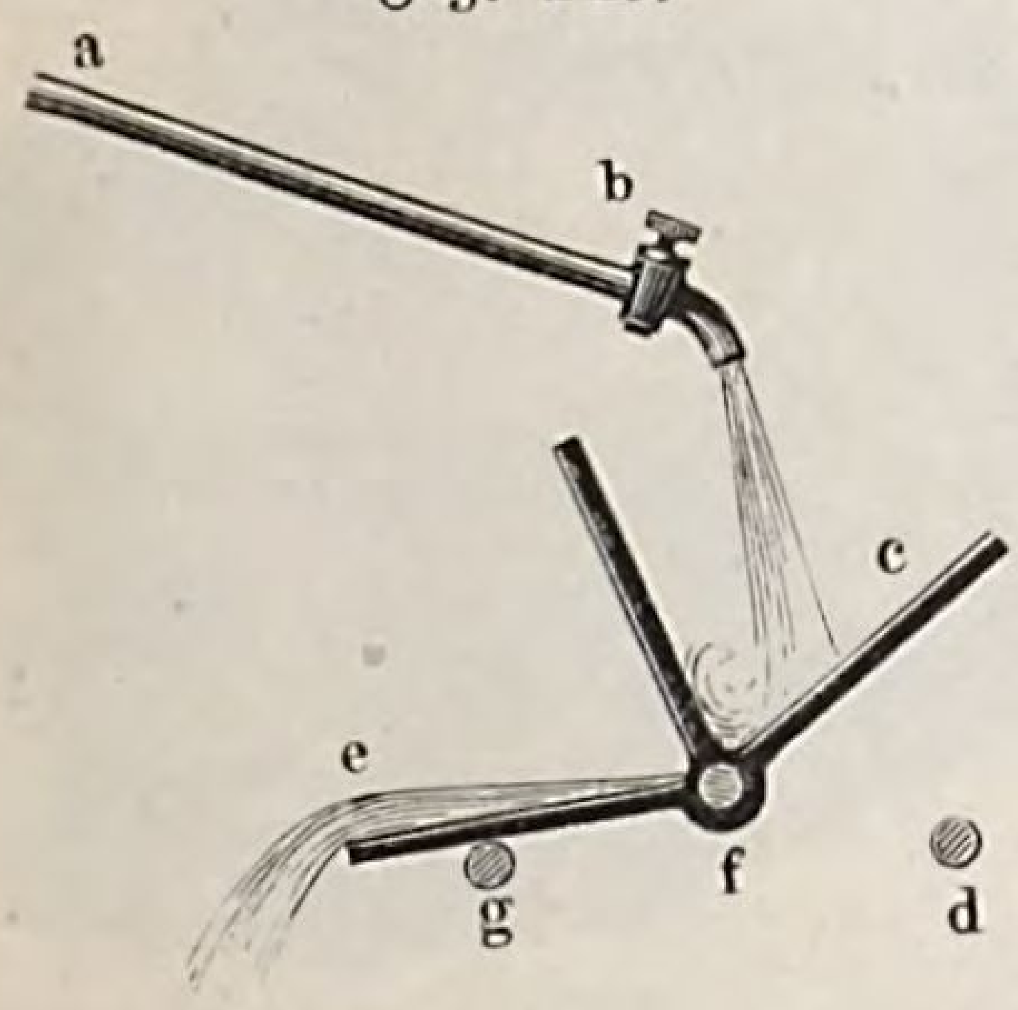


setzten Gefäßen von gebranntem Thon. Das unterste Gefäß *b* hat 0,8 Meter Durchmesser und steht in der Bleischale *a* auf Schwefelpulver, so daß es leicht in eine vollkommen wagrechte Lage gebracht werden kann. Die oberen Gefäße haben immer einen um 0,2 Meter geringeren Durchmesser, als die zunächst darunter befindlichen; der Apparat bildet also Cascaden, auf denen die oben zufließende Salpetersäure herabfällt. Das unterste Thongefäß *b* ist eine einfache flache Schale; jedes der drei oberen hat dagegen einen Boden, welcher sich 1 bis 2 Centimeter unter dem Rande befindet und es in zwei Abtheilungen theilt. Die Salpetersäure wird von der oberen niedrigen Abtheilung aufgenommen und fließt dann über den Rand hinweg an der äußeren Seite des Cylinders in das zunächst tiefer stehende Gefäß ab. Die untere Abtheilung ist ringsherum mit Oeffnungen *g* versehen, welche, wie man bei *B* sieht, unter dem Boden anfangen und unter den Rand des tieferen Gefäßes herabgehen. Dadurch wird sowohl der Salpetersäure als auch den in der Kammer befindlichen Gasen freie Circulation durch das Innere des Apparates gestattet, so daß die beabsichtigte Reaction auf der ganzen Oberfläche der Säure stattfinden kann. Die Salpetersäure wird den Apparaten durch die Röhren *f*, welche ebenfalls aus gebranntem Thon gemacht sind und durch die Wand der Bleikammer hindurchgehen, aus den Krügen *D* zugeführt. Letztere werden durch den über dem mittleren Krug angebrachten Trichter *i* aus den Reservoiren *E* oder aus dem oben beschriebenen Apparat von Mariotte mit Salpetersäure gespeist. Die Krüge communiciren mit einander durch weite Heber *h*, welche die Flüssigkeit in denselben stets auf gleichem Niveau erhalten. Aus jedem Kruge wird eine Cascade in der Kammer mit Säure, deren Zufluß durch Hähne *k* regulirt ist, gespeist. Diese Hähne sind in solcher Höhe angebracht, daß stets eine genügende Menge von Flüssigkeit in den Krügen bleibt, um das Auslaufen der Heber zu verhindern. Die beschriebene Einrichtung unterscheidet sich dadurch, daß jede einzelne Cascade besonders mit Salpetersäure gespeist wird, von derjenigen, welche A. Payen in seinem Précis de Chimie industrielle abgebildet hat, und welche trotz ihrer Fehlerhaftigkeit auch in deutsche Lehrbücher aufgenommen wurde. Bei der letzteren fehlt das durch die Krüge *D* gebildete Zwischenglied, und es empfängt nur eine der Cascaden die sämmtliche Salpetersäure, welche sich dann durch Verbindungsröhren zwischen den obersten Gefäßen auf alle gleichmäßig vertheilen soll. Man sieht aber leicht ein, daß der Zweck auf solche Weise nicht erreicht werden kann. Da nämlich eine gewisse Kraft oder Druckhöhe erforderlich ist, um die Flüssigkeit durch das Verbindungsrohr fortzubewegen, so wird nach vollkommener Füllung der obersten Gefäße aller Cascaden, die Säure, welche man ferner der ersten zugeführt, überlaufen, ohne die Fortbewegung nach der zweiten bewirken zu können, vorausgesetzt, daß das höchste Niveau, welches der Flüssigkeit in allen Cascaden angewiesen ist, in derselben horizontalen Ebene liegt. Um gleichgroße Mengen von Säure über jede der Cascaden hin zu führen, müßten sehr geringe Niveaudifferenzen dauernd mit einer Genauigkeit hergestellt werden, welche unmöglich erreicht werden kann. Deshalb wird die größte Menge der Salpetersäure immer nur eine der Cascaden passiren, während die übrigen fast gänzlich außer Wirksamkeit bleiben. Dies hat zur Folge, daß ein großer Theil der Säure unzersetzt auf den Boden der Bleikammer ge-

langt. Da hierdurch bedeutende Nachtheile entstehen, so müssen wir auf die Unbrauchbarkeit dieser in manchen französischen Fabriken eingeführten Einrichtung besonders aufmerksam machen.

Die gleichmäßige Vertheilung der Salpetersäure auf die Cascaden kann auch mit Hülfe eines von gebranntem Thon angefertigten Schaukeltroges vorgenommen werden, der durch Fig. 140 dargestellt ist. Das mit einem Hahn *b* versehene Rohr *a* führt die Salpetersäure aus dem Reservoir auf die Abtheilung *c* des Troges, welche die höchste Stelle einnimmt. Sobald dieselbe gefüllt ist, kippt der Trog in Folge der veränderten Lage des Schwerpunktes, indem er sich um die Achse *f* dreht, bis ihn der Stab *d* aufhält. Dabei leert er sich aus. Gleichzeitig hebt sich die zweite Abtheilung *e*, gelangt unter die Mündung des Rohres *a* und füllt sich dann mit Säure. Darauf kippt der Trog von Neuem, wird vom zweiten Stab *g* aufgehalten und gießt dabei seinen Inhalt nach der entgegengesetzten Seite hin aus. Die intermittirend vom Trog ausgeschüttete Säure wird von einem unter demselben stehenden Gefäß aufgefangen, welches am Boden mit Abflußröhren versehen ist, von denen jede einer der Cascaden die entsprechende Quote Säure zuführt. Die Röhren müssen sämmtlich gleiche Weite haben und so eng sein, daß die Menge der Salpetersäure, welche bei jedem Kippen des Trogs auf einmal ausfließt, im Verhältniß zur Capacität der einzelnen Röhren groß genug ist, um sie alle zu füllen, so daß sie sämmtlich in gleicher Weise als Abflußcanäle dienen. Diese Einrichtung gewährt gegen die von uns zuerst beschriebene den Vortheil, daß die Krüge wegfallen, und daß man also nur den Hahn des Reservoirs zu reguliren braucht. Sie hat aber dagegen den Nachtheil, daß etwaige Verstopfungen einzelner Röhren nicht bemerkt werden können, und daß der Zufluß der Salpetersäure nicht continuirlich, sondern intermittirend stattfindet. Dazu kommt, daß der Gang des Kipptroges leicht durch Verunreinigungen gestört wird.

Fig. 140.

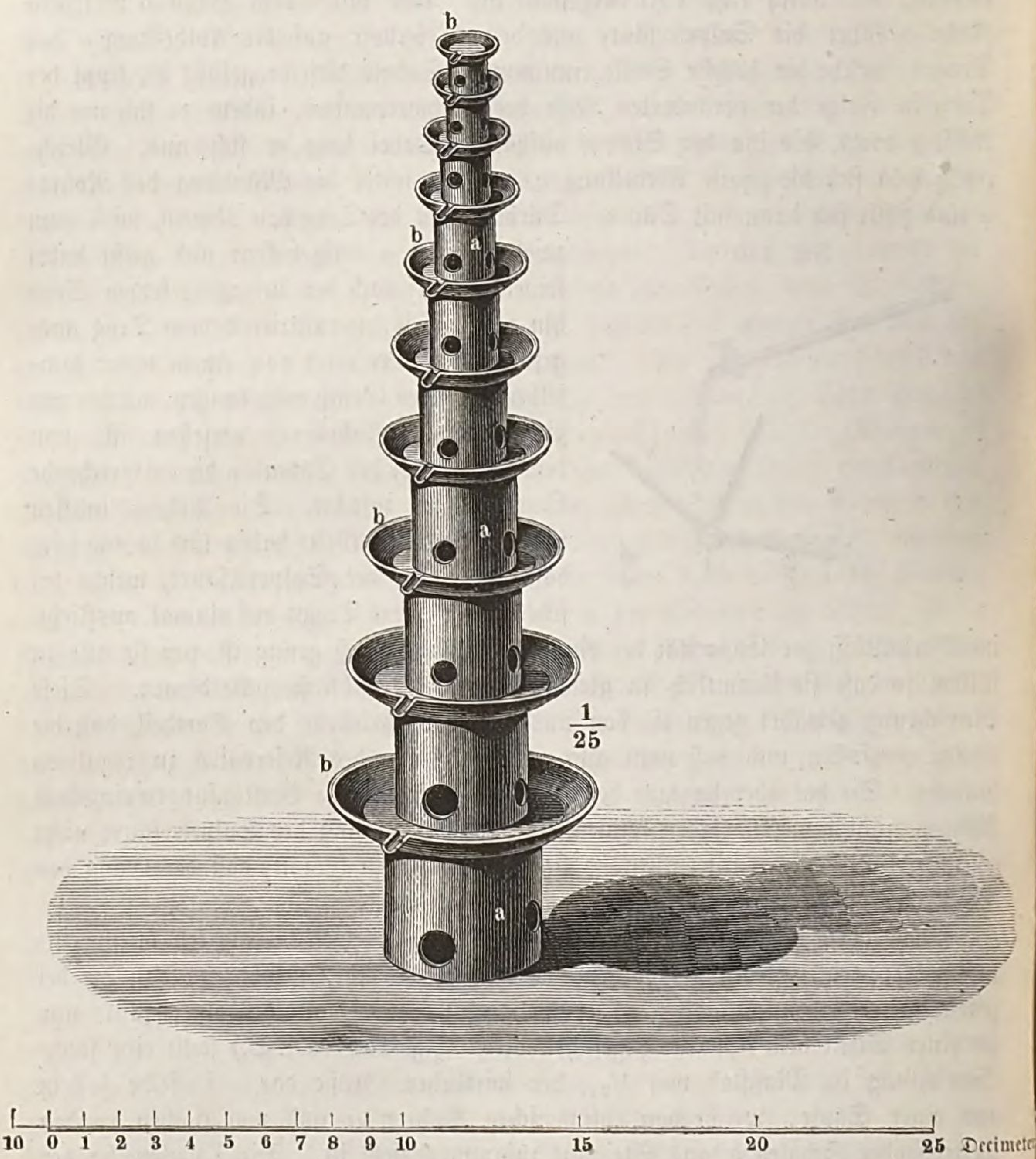


Die oben beschriebenen Cascaden sind jetzt in vielen Fabriken durch einfachere Apparate verdrängt worden, welche den Vortheil gewähren, daß die bei jenen zur Vertheilung nöthigen Krüge wegfallen, indem die Salpetersäure nur an einer Stelle dem Apparat zugeführt wird. Fig. 141 (a. f. S.) stellt eine solche Einrichtung im Maßstab von $1/_{25}$ der wirklichen Größe dar. Dieselbe besteht aus einer Säule, welche von cylindrischen Rohren *a* und von flachen runden Tellern oder Schalen *b* aus Steingut zusammengesetzt ist. Die Durchmesser der einzelnen Stücke werden nach oben zu immer kleiner, so daß die Salpetersäure, welche in die oberste Schale fließt, beim Ueberlaufen in die zweite, dann aus dieser in die dritte fällt u. s. w. Die unterste Schale hat etwa 75 cm Durchmesser und 6,5 cm Tiefe, und die oberste 14 cm Durchmesser und 4,3 cm Tiefe. Die Cylinder sind mit Oeffnungen versehen, durch welche die Salpetersäure und die Gase frei circuliren können.

Dieser Apparat hat folgende Fehler:

1. Wenn die Glasröhre oder Thonröhre, durch welche die Salpetersäure von außen in die Bleikammer geleitet wird, beschädigt ist und während des Betriebs durch eine neue ersetzt werden muß, so ist es schwer beim Einschieben derselben gerade den obersten Teller der Cascade, in welchen die Säure fließen soll, zu treffen.

Fig. 141.



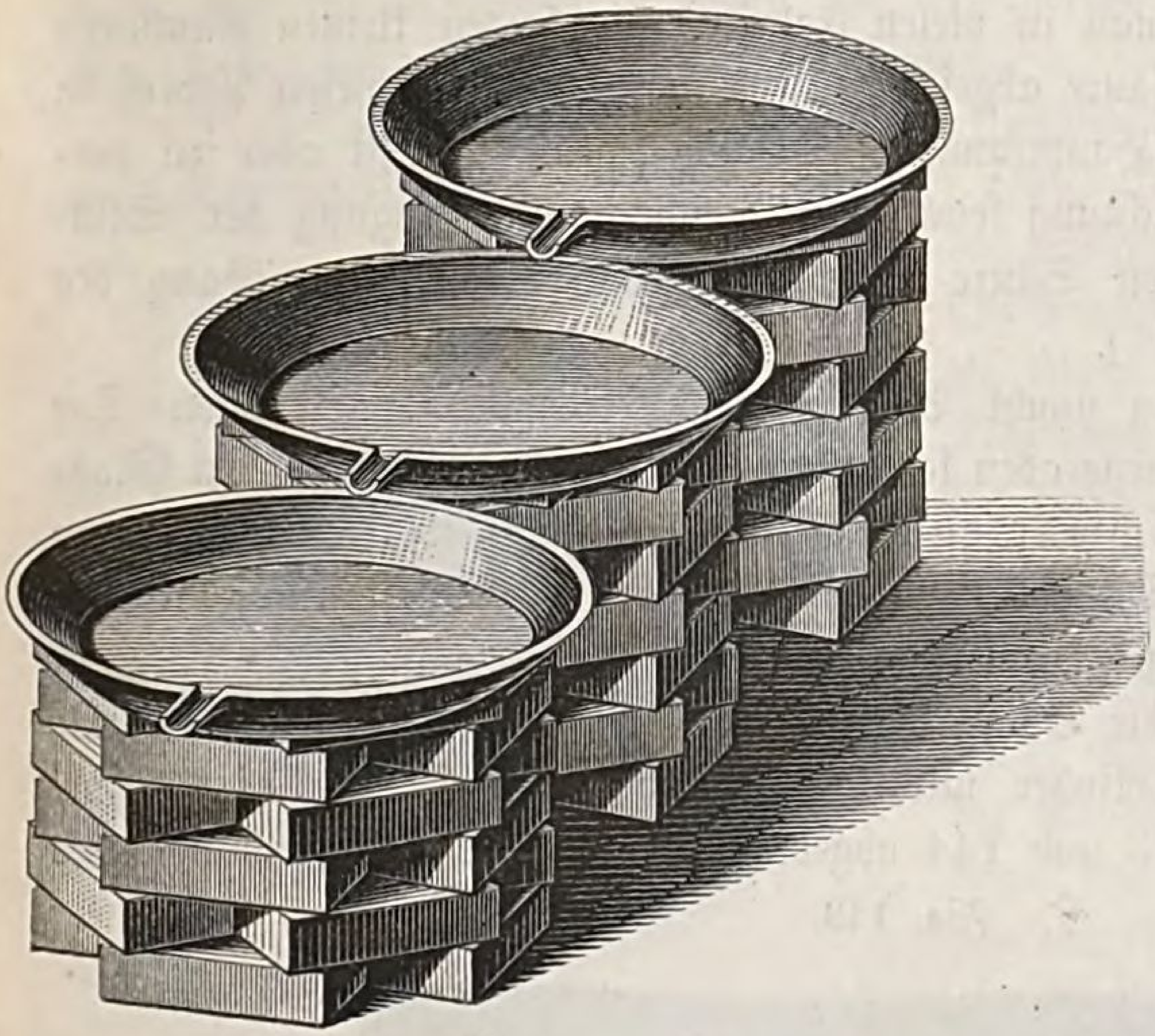
2. Bei vorstehender Manipulation läuft man außerdem Gefahr, den Apparat wegen seiner geringen Stabilität zu beschädigen oder umzuwerfen.

3. Die oberen Teller sind so klein, daß sie sich in kurzer Zeit, besonders beim Betrieb mit Schwefelkiesen, mit Schlamm füllen, welcher aus den mit den Gasen als Flugstaub fortgeführten festen Körpern, zum Theil aus Schwefel gebildet wird.

Aus diesen Gründen gebraucht man jetzt in den meisten Fabriken Schalen aus Steingut oder gebranntem Thon von gleicher Größe, nämlich von etwa 75 cm

Durchmesser und 6,5 cm Tiefe. Zwölf solche Schalen werden terrassenförmig so hinter einander in einer der Bleikammern aufgestellt, daß die Ausgußschnauze einer jeden höher stehenden Schale über die davor in tieferem Niveau befindliche hinweggreift, um dieser die überlaufende Säure zuzuführen. Die Schalen sind auf lose zusammengestellte hart gebrannte Thonsteine gesetzt, wie aus Fig. 142, welche ein Bild dieser Einrichtung im Maßstab von $^1/_{20}$ der wirkichen Größe giebt, zu ersehen ist.

Fig. 142.



$\frac{1}{20}$

10 5 0 10 20 30 40 50 Centimeter.

Während die Salpetersäure langsam durch die eben beschriebenen Apparate fließt, wird sie von der umgebenden schwefligen Säure zu Untersalpetersäure oder zu salpetriger Säure reducirt, welche sich im Gasgemenge vertheilt; die nach und nach dabei gebildete Schwefelsäure gelangt endlich bei richtigem Verfahren frei von Salpetersäure auf den Boden der Bleikammer.

Früher benutzte man allgemein zur Zersetzung der Salpetersäure zwei kleine Bleikammern, sogenannte Tambours, von etwa 7 m Länge, 3 m Breite und 3,5 m Höhe, oder Cylinder von 3 bis 4 m Durchmesser und 3,5 m Höhe, welche zwischen dem Schwefelofen und der großen Bleikammer errichtet wurden. In der zweiten dieser Kammern befanden sich die beschriebenen Apparate, in denen die Zersetzung der Salpetersäure vor sich ging. Sie stand in etwas höherem Niveau als die erste kleine Kammer, in welche die gebildete Schwefelsäure abfloß, und welche nur dazu dienen sollte, um diese Säure noch ferner der Einwirkung der schwefligen Säure auszusetzen und sie dadurch vollkommen von Säuren des Stickstoffs zu befreien. In diese erste Kammer wurde so viel Wasserdampf eingeführt als nöthig, um die Bildung der krystallisirbaren Verbindung von salpetriger Säure und Schwefelsäure zu verhindern, oder um diese Verbindung zu zersetzen, wenn sie etwa in der aus der zweiten Kammer kommenden Schwefelsäure enthalten war. Die Säure, welche sich in der ersten kleinen Kammer sammelte, floß aus derselben in die große Bleikammer ab.

Bei richtigem Verfahren ist der erste Tambour unnöthig. Denn man kann die Schwefelsäure schon in derselben Kammer frei von Stickstoffverbindungen erhalten, in welcher die Salpetersäure zersetzt wird, wenn man letztere lange genug

der Einwirkung der schwefligen Säure aussetzt und den Wassergehalt so regelt, daß die entstehende Schwefelsäure etwas mehr als 4 Aeq. Wasser auf je 1 Aeq. Säure enthält. In verschiedenen französischen Fabriken war die bereits auf S. 292 erwähnte fehlerhafte Einrichtung des Cascadenapparates die Ursache davon, daß die Schwefelsäure in der zweiten kleinen Kammer oft eine bedeutende Menge von Salpetersäure enthielt.

In neuester Zeit hat man in vielen Fabriken die beiden kleinen Kammern zur Zersetzung der Salpetersäure abgeschafft, und man läßt jetzt diesen Proceß in der ersten großen Kammer (Hauptkammer) vor sich gehen. Es ist aber zu vermuthen, daß bei dieser Einrichtung keine ganz gleichmäßige Mengung der Stickstoffsäure mit der schwefligen Säure erreicht, und daß dadurch der Gang des Processes benachtheiligt wird *).

Zu dieser Beschreibung macht Bode folgende kritische Bemerkungen: Die erstere Art der Salpetersäurecascaden sei schon wegen der langen und vielen Glasröhren, die zweite, auch von Schwarzenberg selbst verworfene, wegen ihrer geringen Stabilität nicht practisch. Die dritte ist die beste, aber die Ueberlaufschnäbel der Schalen sind dabei nicht richtig construirt; sie müssen eine entschiedene Biegung nach abwärts haben, damit die Säure nicht zurückrinnt, und nicht zu schmal sein; als Unterlagen sind Thoncylinder mit solider Basis besser. Bode's eigene Construction ist auf Fig. 143 und 144 abgebildet. (Bode's Beschreibung aus

Fig. 143.

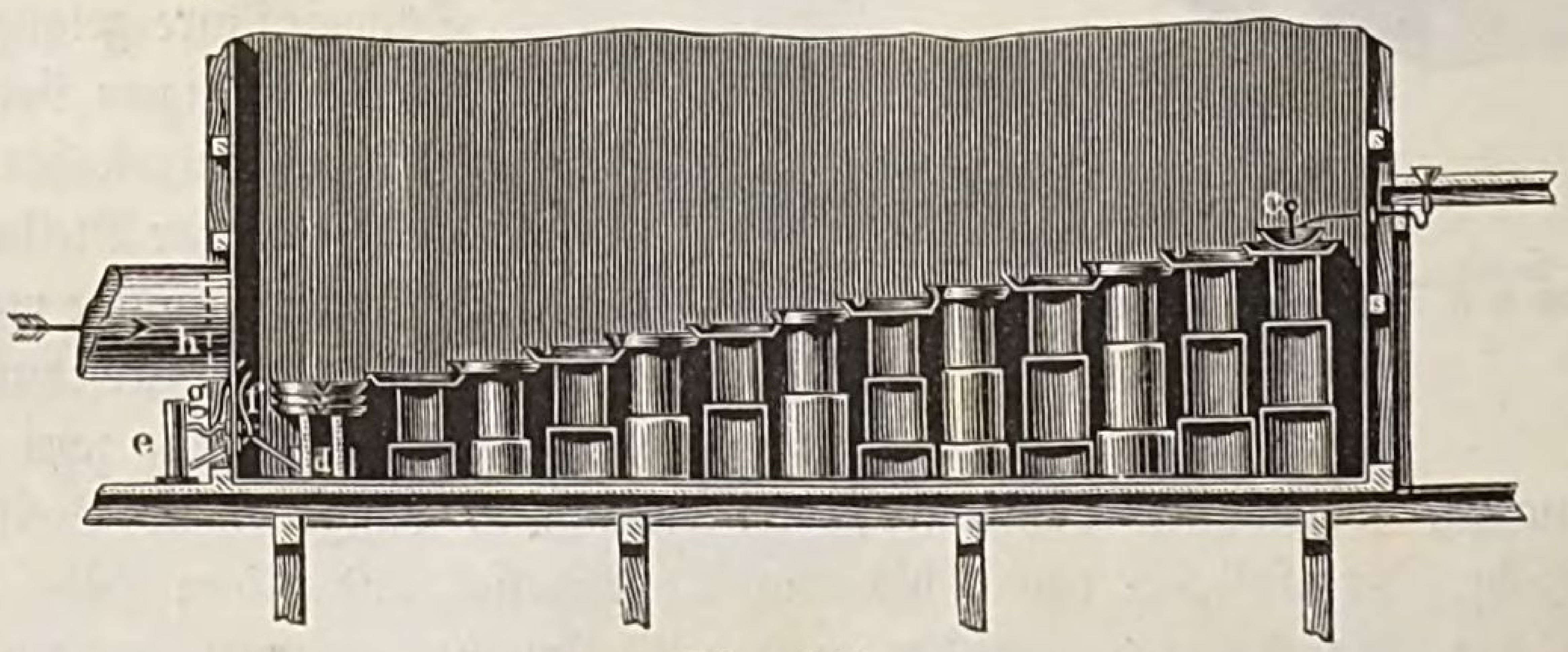
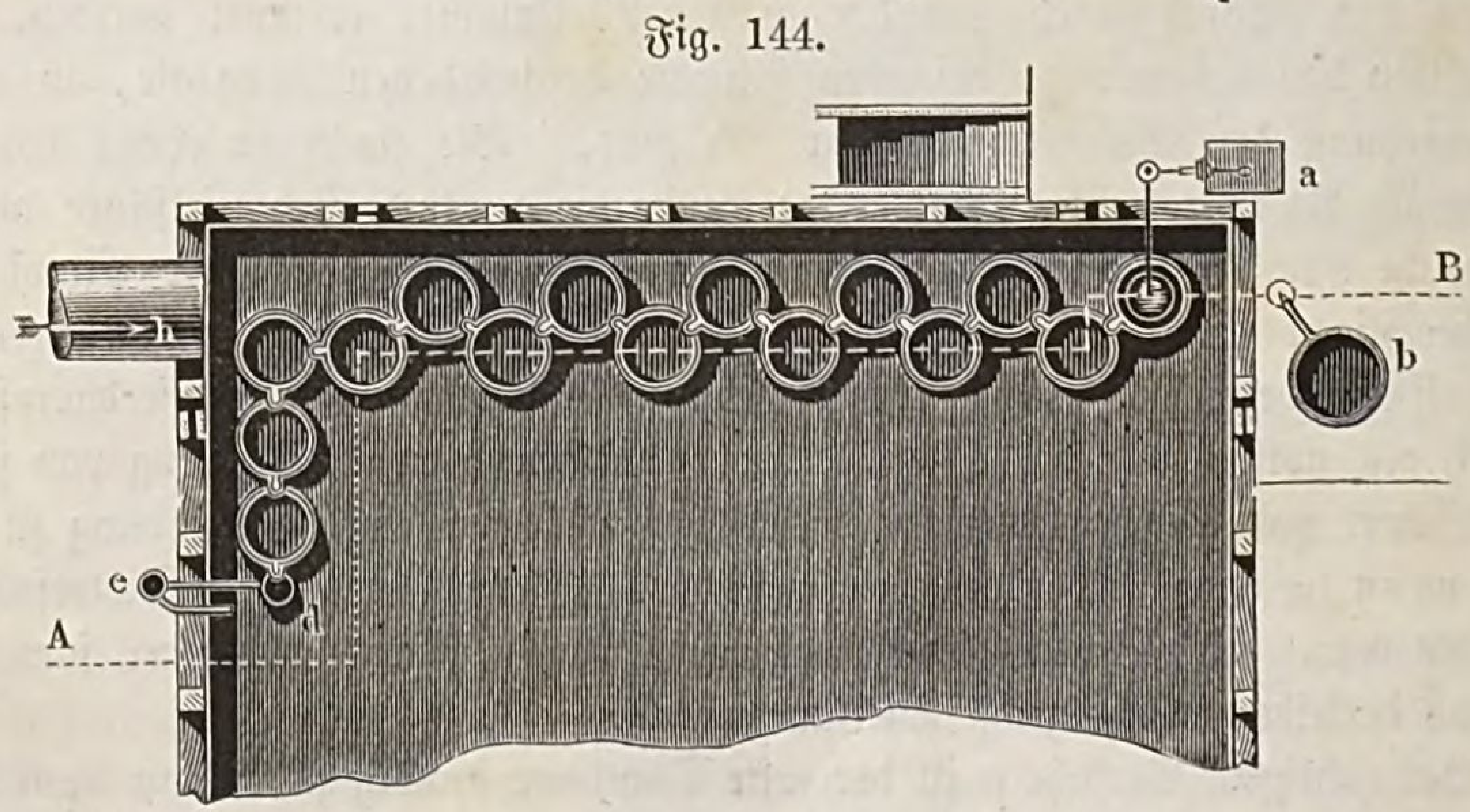


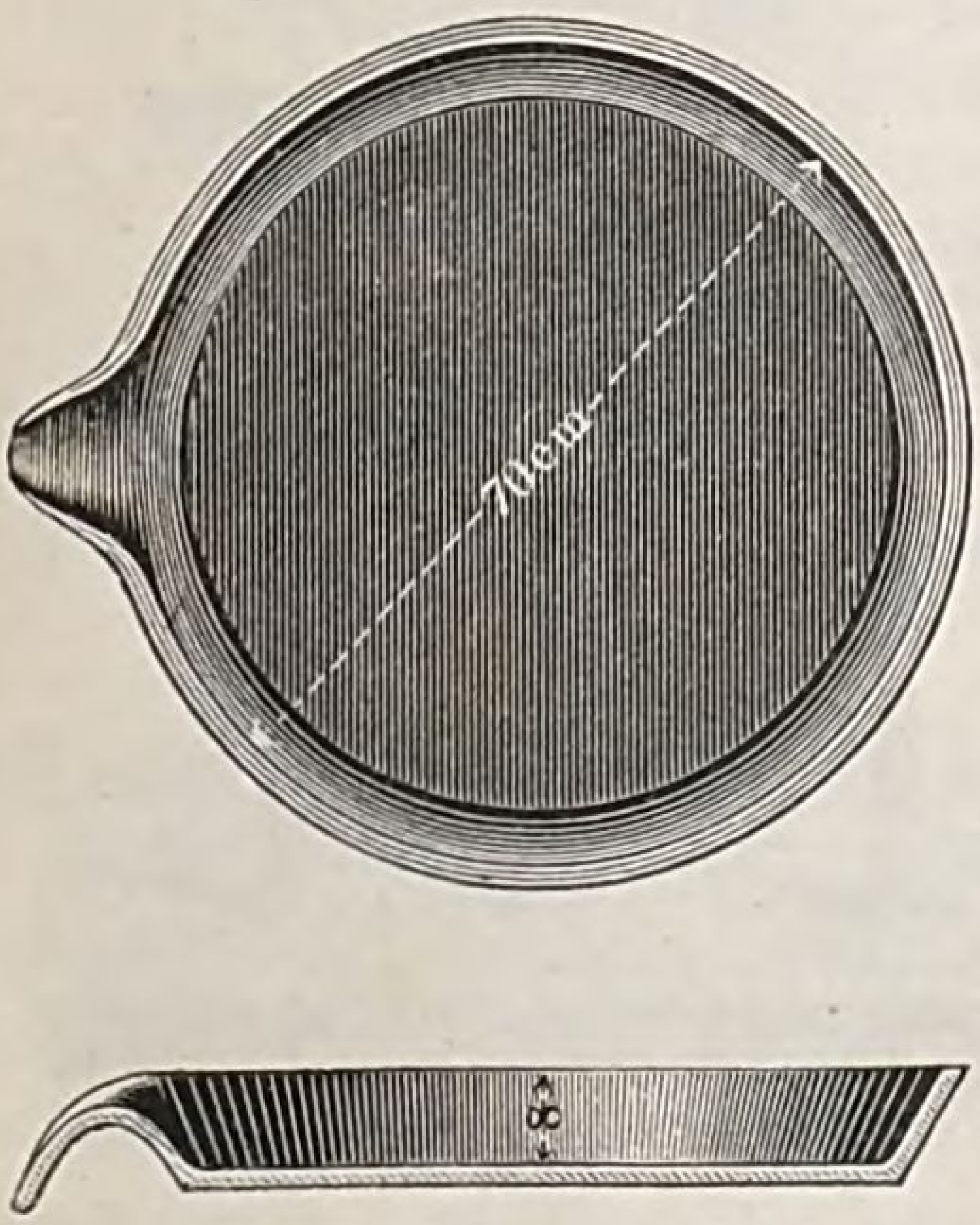
Fig. 144.



*) Von anderer Seite, wie schon erwähnt, wird gerade das Gegentheil hiervon behauptet. G. L.

seiner Preisschrift über den Gloverthurm S. 42, auch in Dingl. Journ. CCXXIII S. 400, ist zwar zunächst für „Nitrose“ bestimmt, aber ganz ebenso für Salpetersäure anwendbar, nur mit Auslassung des Wassergefäßes *a*). Die Schalen haben 0,68 bis 0,70 m oberen Durchmesser und 0,08 m Höhe. Der Abflußschnabel ist so tief eingeschnitten, daß der Säurestand kaum 0,04 m ist. Als Untersätze dienen Thoncylinder von drei verschiedenen Durchmessern, und von solchen Höhen, daß man für die einzelnen Schalen die erforderlichen Niveauunterschiede erhält. Fig. 145 zeigt die Schalen mehr im Detail.

Fig. 145.



Die Salpetersäure (wenn man den Apparat zum Denitriren von Nitrose anwendet, dieselbe sowie das heiße Wasser) geht durch ein Glasrohr, welches einen hydraulischen Verschluß bildet, in die Bleikammer, in welcher zu diesem Zwecke ein etwas nach innen geneigter und nach Einsetzung des Glasrohres mit Theerkitt verschmierter Stutzen eingelöthet ist. Aus der tiefsten Schale tritt die verdünnte Säure in einen Topf *d* aus dickem Blei, welcher durch ein Rohr mit einem zweiten Topfe *e*, der außerhalb der Kammer steht, verbunden ist. Man kann somit Proben anstellen und sich von dem Grade der Zersetzung überzeugen. Um die Luftbläschen entweichen zu lassen, welche den Uebergang der Säure von *d* nach *e* verlangsamen oder verhindern könnten, wenn sie sich zu größeren Blasen ansammeln, ist das Verbindungsrohr der Töpfe nach oben gebogen und mit einem Luftrohr *f* versehen. Aus *e* geht die Säure in die Kammer zurück, das Rücklaufrohr ist zu einem Wasserverschluß gebogen und trägt ebenfalls ein Luftrohr *g*. Die schwefligsauren Gase treten durch das Rohr *h* in die Kammer und ist die Cascade so gestellt, daß die Gase die ganze Länge derselben möglichst bestreichen und zwar die letzten Schalen zuerst. Eine solche Cascade genügt für eine Bleikammer von 100 bis 150 Centner Leistung an 66grädige Schwefelsäure in 24 Stunden.

Auch die in Fig 146 (a. f. S.) skizzirte Cascade von Chr. Fikentscher in Zwickau ist jedenfalls von guter Wirkung wegen der großen Oberfläche und der häufigen Bewegung, welche der Säure mitgetheilt wird.

Bode hat ferner (Dingl. Journ. CCXX, S. 538) die gewöhnliche Mariotte’sche oder Schluckflasche verbessert. Sie leidet an dem Uebelstande, daß bei sehr langsamem Auslaufen, wie es in diesem Falle die Regel ist, das kleinste Sandkorn ꝛc. schon die Hahnöffnung verstopft und die Flasche überhaupt gar nicht mehr als Regulator für constanten Abfluß fungirt. Dies hat Bode vermieden, indem er dem Bodenhahn die Regulirung ganz abnimmt, und wie es Fig. 147 (a. f. S.) zeigt, den Hals der Flasche durch einen Gummistopfen dicht verstopft, in welchem ein Rohr *a* bis zum gewünschten Niveau niedergeht und außen durch den Gummi-

Fig. 146.

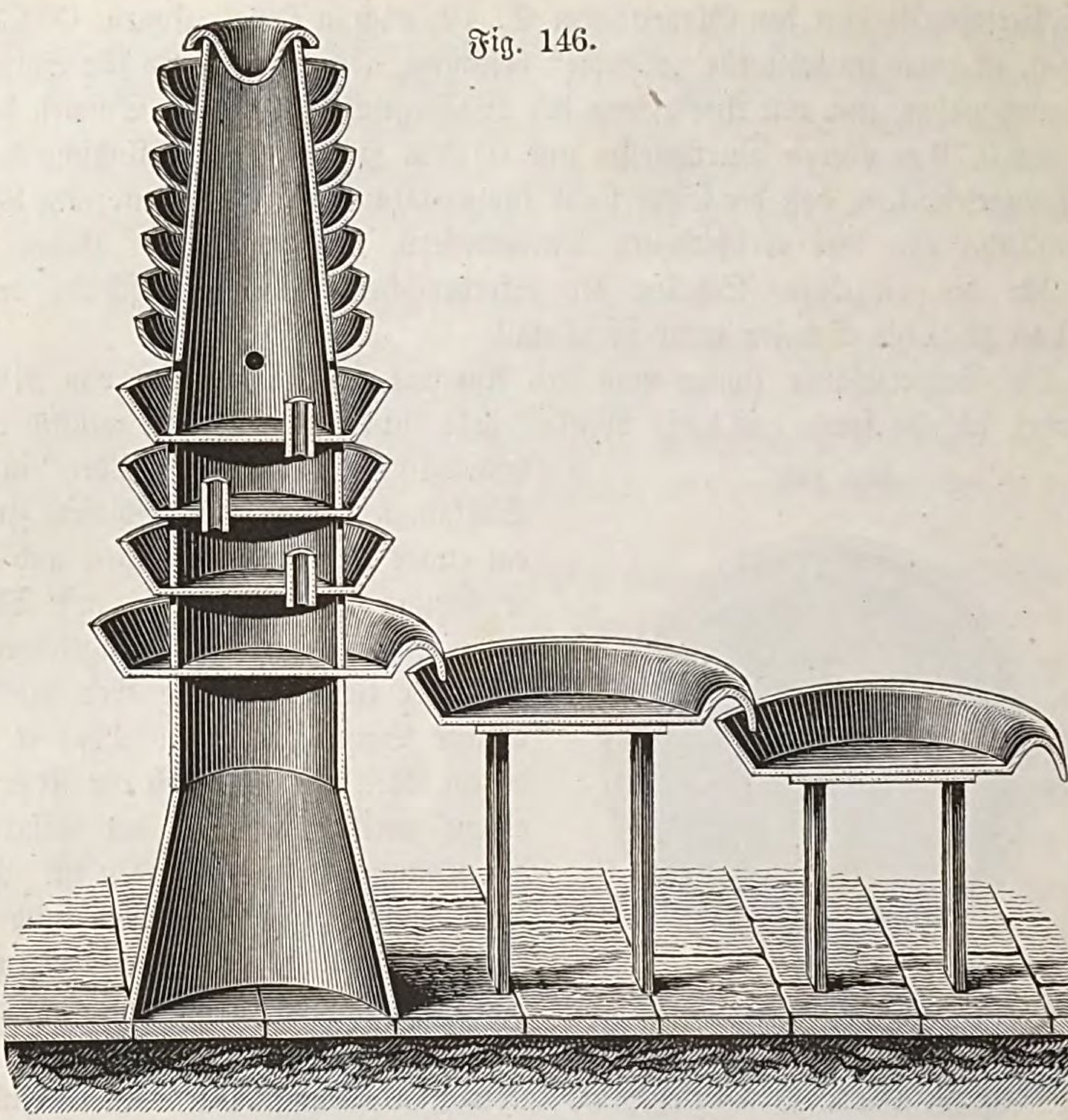
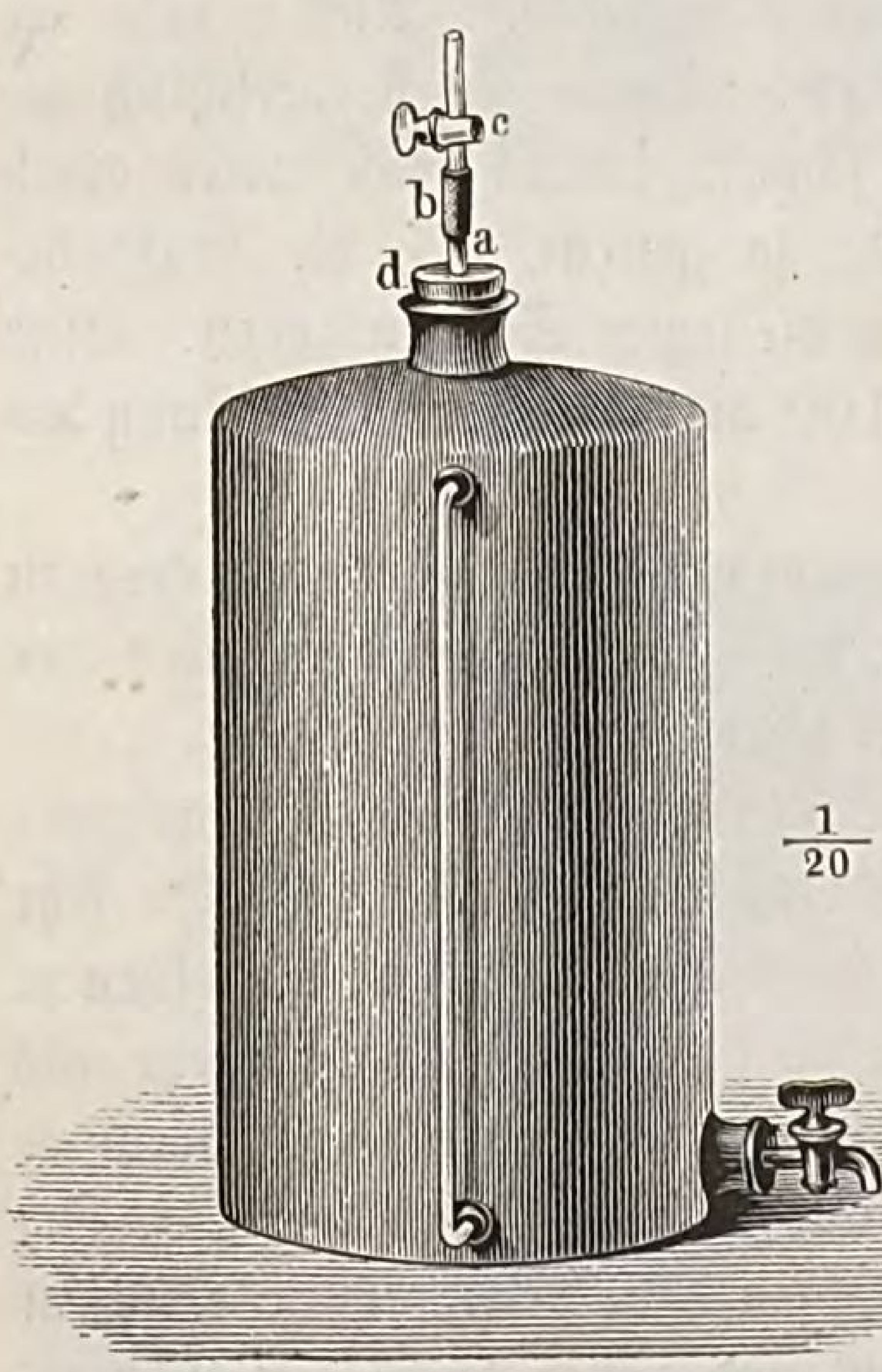


Fig. 147.



schlauch *b* mit dem Metall- oder besser Glashahn *c* (von 3 mm Bohrung) verbunden ist. Eine in verschiedenen Einzelheiten noch weiter verbesserte Schluckflasche ist von Liebig in Post's Zeitschrift f. d. chem. Großgew. für 1878, Heft 2, beschrieben.

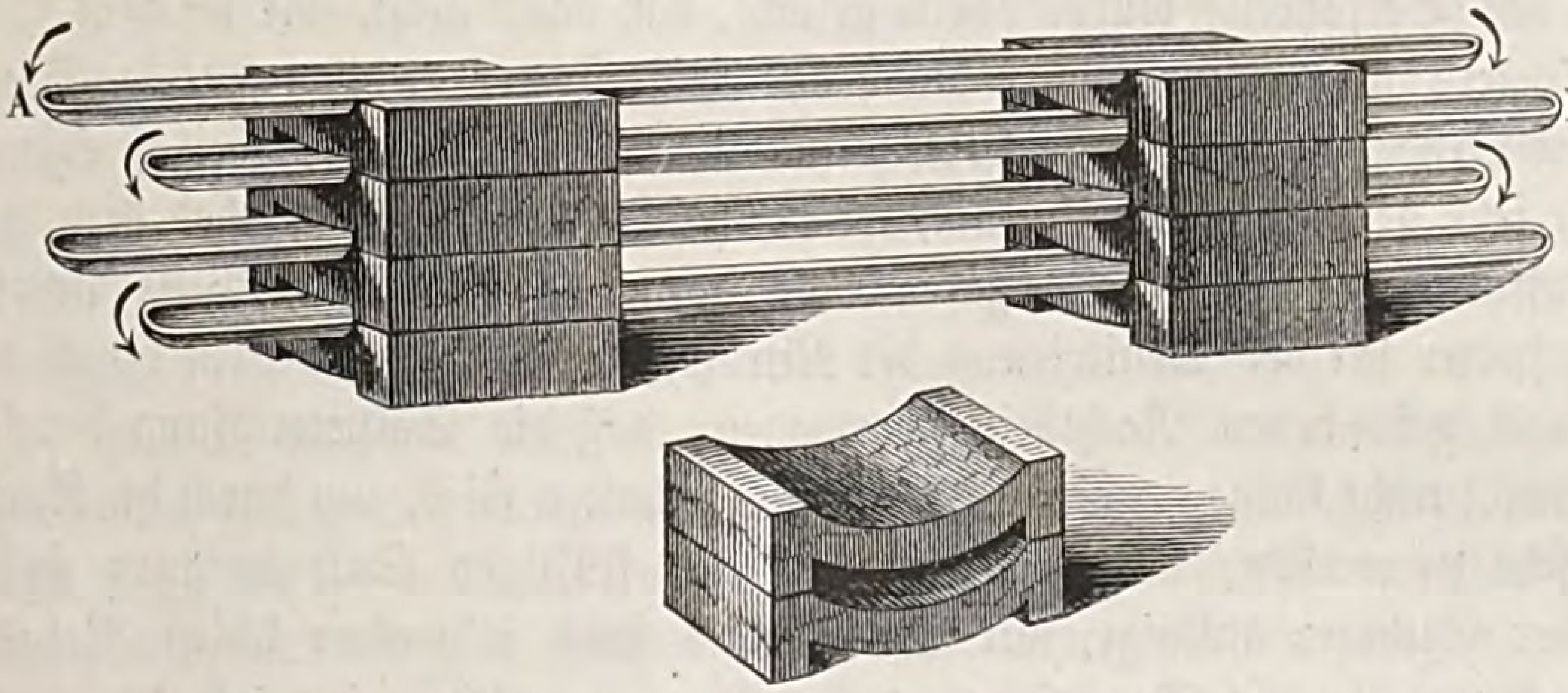
Statt der irdenen Schüsseln wendet man in Frankreich öfters gläserne Rinnen von 1 m Länge und 0,020 m Breite an, welche dem Gase mehr Oberfläche geben als die Schüsseln und viel leichter sind als diese. Wie man aus Fig. 148 sieht, haben sie ungleiche Höhe, so daß die Flüssigkeit von *A* nach *B* rinnt, in *B* nach einer zweiten Rinne überläuft, um nach *A* zurückzulaufen u. s. f. Je nach der Größe der Kammer und der Menge der Salpetersäure stellt man 20 bis 80 Rinnen in der-

selben auf; sie stehen auf glasirten Thonstücken von der aus der Zeichnung ersichtlichen Form.

Um ganz sicher zu gehen, daß die unten ausfließende Flüssigkeit ihrer Salpetersäure völlig beraubt sei, lassen manche Fabriken die letzte Rinne nach außen münden und können sich so immer jeden Augenblick davon überzeugen; die Flüssigkeit läßt man doch schließlich in die Kammer laufen.

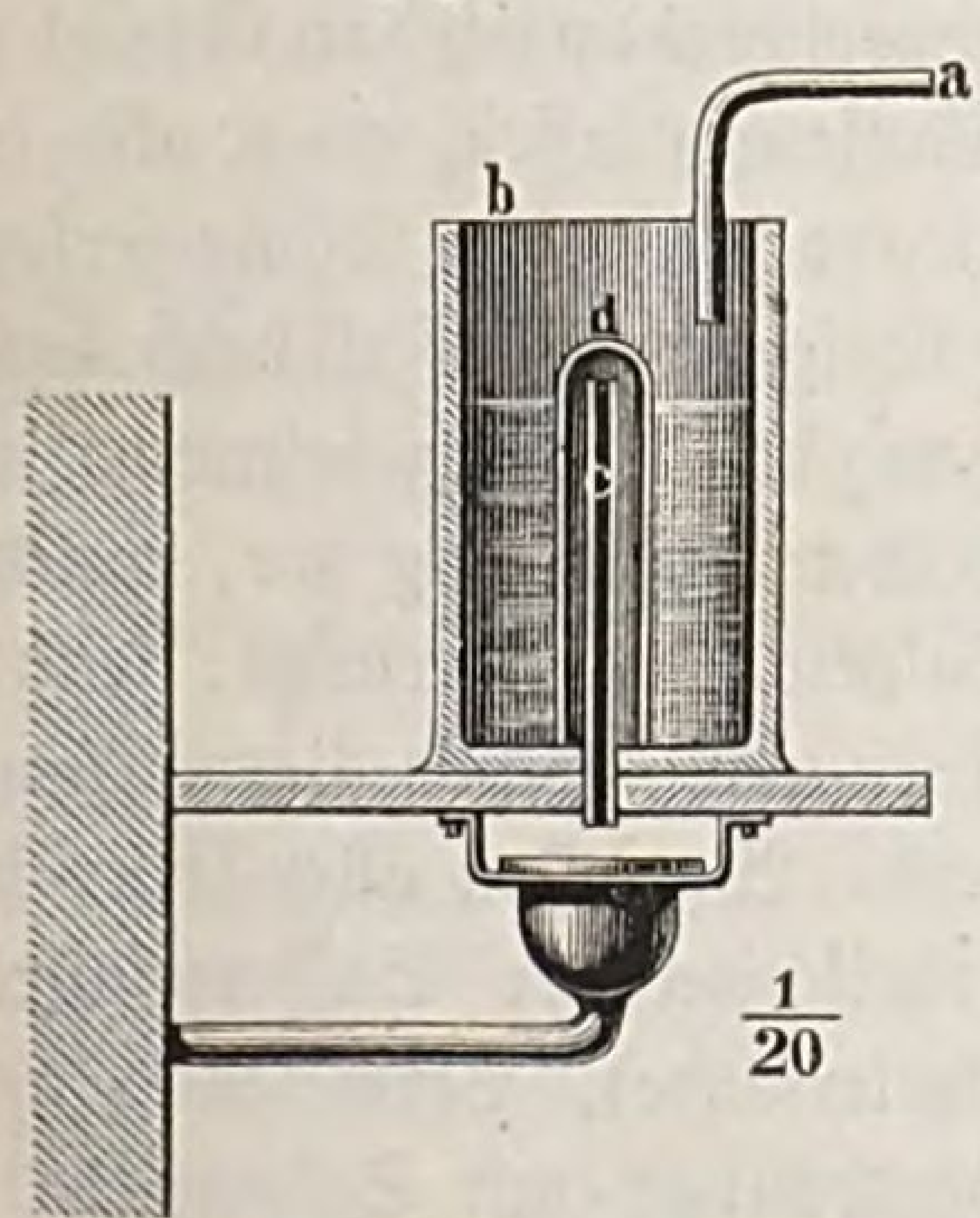
In manchen Fabriken zieht man es vor, die Salpetersäure nicht in einem ganz dünnen Strahle continuirlich, sondern in größeren Mengen intermittirend

Fig. 148.



zufließen zu lassen, wozu fast immer eine heberartige Vorrichtung, wie z. B. in Fig. 149, dient. Das Rohr *a* führt Salpetersäure in ein Thongefäß *b*, durch dessen Boden ein Rohr *c* geht, das oben etwa bis dreiviertel der Höhe von *b* reicht und beiderseitig offen ist. Darüber steht das weitere Rohr *d*, welches oben geschlossen, unten aber offen ist, so daß die aus *a* zufließende Säure auch den Raum zwischen *c* und *d* erfüllt. Sobald die Säure darin bis zur oberen Mündung von *c* gestiegen ist, wird dieses zusammen mit *d* einen Heber bilden, welcher zu laufen anfängt und in kürzester Zeit den Inhalt von *b* fast ganz entleert, worauf sich dieses wieder ganz allmälig füllt, bis die Säure wieder bis an die obere Mündung von *c* gestiegen ist u. s. f.

Fig. 149.



Bei weitem die einfachste Art des Salpetersäurezuflusses, bei welchem man nicht allein alle Cascaden und dergl., sondern auch eine Vorkammer (tambour) zur Anbringung derselben erspart, ist die, daß man sie zugleich mit der Nitrose aus dem Gay-Lussac-Thurm durch den Gloverthurm laufen läßt. Bis auf die allerneueste Zeit wagte man dies nicht zu thun, weil man Besorgniß vor Verlust an Salpetersäure auf diesem Wege hegte, aber seit einigen Jahren geschieht es in einigen der bestgeleiteten Fabriken, ohne daß man einen Mehrverbrauch constatirt hätte.

Es giebt noch eine dritte Art der Salpetersäureeinführung. Vor vielen Jahren ließen manche Fabriken eine Lösung von Natronsalpeter in dünnem Strahle in die

Bleikammern einfließen. Dies ist schon längst aufgegeben worden, weil man nicht allein Natriumsulfat in die Säure bekommt, was für viele Zwecke nicht angeht, sondern auch dabei an der Einflußstelle eine Corrosion des Bleis durch die Salpetersäure fast gar nicht zu vermeiden ist. Dieselbe Methode in wenig veränderter Form ist ganz neuerdings als ein englisches Erfindungspatent von Burnard (14. Aug. 1875) wieder aufgetaucht, ohne viel praktischen Erfolg zu haben. Man sollte den Natronsalpeter als Lösung in dünnem Strahle direct in die Bleikammer einführen, am besten gleich gemischt mit Schwefelsäure durch eine Art Injector mittelst eines Dampfstrahles, also ganz ähnlich dem Sprengel'schen Wasserstaub (s. o.). Der Hauptvortheil des Verfahrens wurde darin gesucht, daß dabei nicht, wie bei dem Erhitzen des Salpeters mit Schwefelsäure durch das heiße Ofengas, die salpetrige Säure in niedrigere Oxyde (N_2O) oder Stickstoff gespalten werde. Dieser Vortheil ist aber jedenfalls ein sehr geringer, schon darum, weil eine solche Zersetzung bei dem großen Sauerstoffüberschuß in den Röstgasen wohl kaum in merklicher Weise stattfinden wird (s. später bei der Denitrirung der Nitrose); er wird bei weitem durch den in der Praxis gefundenen Nachtheil überwogen, daß die Salpeterlösung durch den Dampfstrahl nicht lange genug in Suspension gehalten wird, um durch die Kammergase zersetzt zu werden, und somit eine Menge flüssiger Salpetersäure auf dem Boden der Kammer anlangt, mit den daraus stets folgenden üblen Resultaten. Auch muß man so viel Dampf dazu anwenden, zu welchem ja noch der aus dem Gloverthurme stammende und der durch die Verdampfung der Salpeterlösung selbst stammende kommt, daß die Säure in der ersten Kammer viel zu schwach für den Gebrauch wird. Zwar behauptet der Patentträger durch seine Methode 1 Proc. Salpeter vom Gewichte des Pyrits zu ersparen, aber das werden ihm wenige glauben. Neuerdings (Chem. News. XXXVII, 203) spricht er nicht mehr von Salperersparniß, sondern behauptet nur, man könne ganz gut dabei starke Kammersäure erzielen.

Dagegen scheint es auf den ersten Augenblick vollkommen thunlich, den Salpeter als wässrige Lösung oder auch aufgelöst in Kammersäure durch den Gloverthurm zugleich mit der Kammersäure und Nitrose einlaufen zu lassen, wo er also im Thurme selbst sofort unter Bildung von Natriumsulfat und salpetriger Säure zersetzt wird. Selbstredend ist dieses Verfahren, ebenso wie das vorige, auf den Fall beschränkt, daß sämmtliche Säure des Gloverthurmes zur Zersetzung von Kochsalz bestimmt ist. Es stellt unstreitig die einfachst denkbare Art der Salpetereinführung vor, welche sämmtliche Vorzüge des festen Salpeters und der Salpetersäure vereinigt: leichte Regulirung, Einführung beliebiger Quantitäten auf einmal, völlige Vermeidung von Gasverlusten, absolute Ausnutzung des Salpeters, Wegfallen aller Einrichtungen zur Zersetzung des Salpeters oder zur Fabrikation der Salpetersäure, Ersparniß von Arbeitslohn und Kohlen (bei Salpetersäure), Vermeidung der Unannehmlichkeit des Handhabens entweder von Glasballons mit Salpetersäure oder von feurig-flüssigem Natriumbisulfat — einem nie recht vortheilhaft zu verwerthenden Artikel.

Diesen Vortheilen steht freilich ein so großer Nachtheil gegenüber, daß man in den meisten Fabriken, welche die Burnard'sche Methode eingeführt hatten, zur Aufgebung des Verfahrens gezwungen worden ist. Man findet nämlich, daß das auf diese Weise entstehende Natriumsulfat in den Thürmen,

Verbindungsröhren und Reservoirs, namentlich beim Erkalten, auskrystallisirt und Verstopfungen verursacht. Man müßte also für jedes System zwei Gloverthürme anlegen und die Salpeterlösung nur in dem einen davon herunterlaufen lassen, dessen Säure dann nicht für den Betrieb des Gay-Lussac-Thurmes, sondern direct für die Sulfatpfannen verwendet wird. Dies ist jedenfalls eine unbequeme, und in kleineren Fabriken überhaupt kaum thunliche Einrichtung.

Einige andere früher gemachte und theilweise in der Praxis ausgeführte Vorschläge haben sich keines nachhaltigen Erfolges erfreuen können. So hat man z. B. in Frankreich versucht, als Nebenproduct bei der Entwickelung der Salpetergase noch Oxalsäure zu gewinnen, indem man Melasse mit Salpetersäure erhitzte und die salpetrige Säure in die Kammer führte. Die Ausbeute an Oxalsäure war aber nicht hinreichend groß, um mit deren Fabrikation aus Sägespänen durch schmelzende Alkalien concurriren zu können.

Ebensowenig hat ein Vorschlag von Laing und Coffins Erfolg gehabt, Natronsalpeter mit arseniger Säure oder Chromoxyd zu erhitzen, um arsensaure oder chromsaure Alkalien und daneben salpetrige Säure für den Bleikammerproceß zu gewinnen (Wagner's Jahresber. f. 1862 S. 207). Dagegen ist es gewiß räthlich, wenn die bei der Fabrikation von Arsensäure oder Antimonsäure mittelst arseniger resp. antimoniger Säure und Salpetersäure, bei derjenigen von Phtalsäure aus Naphtalintetrachlorür und Salpetersäure ꝛc. die freiwerdende und früher so gut wie verloren gehende salpetrige Säure in eine Bleikammer geleitet würde, gesetzt es sei eine solche vorhanden. Dieser Vorschlag hat jedoch wenig Bedeutung, seitdem es gelungen ist, durch bloße Berührung mit überschüssiger Luft und Wasser den größten Theil der salpetrigen Säure wieder zu Salpetersäure zu regeneriren, was in den betreffenden Fabriken jetzt regelmäßig geschieht.

Ein eigenthümlicher, wie es scheint auf die Tennant'sche Fabrik in Glasgow beschränkter Proceß ist der von Dunlop erfundene (Dingl. Journ. CLI, 48); er wird in der neuen Fabrik derselben Firma bei Newcastle nicht ausgeführt. Dunlop's Verfahren ist zwar sehr sinnreich und arbeitet gut, ist aber complicirt und verlangt gleichzeitige Darstellung von Chlorkalk. Man zersetzt dort ein Gemenge von Kochsalz, Natriumsalpeter und Schwefelsäure in großen eisernen Cylindern. Die Hauptreaction dabei ist jedenfalls folgende:

$$3\,SO_4H_2 + 2\,NO_3Na + 4\,NaCl = 3\,SO_4Na_2 + N_2O_3$$
$$+ 4\,Cl + 3\,H_2O,$$

aber nur bei Einhaltung bestimmter Temperaturgrenzen wird die Desoxydation der salpetrigen Säure nicht weiter gehen. Es bleibt also ein Rückstand von Glaubersalz, während Chlor und salpetrige Säure sich gasförmig entwickeln. Man trennt beide Gase, indem man sie durch eine längere Reihe von bleiernen Woulff'schen Flaschen streichen läßt, welche mit Schwefelsäure von 1,75 specif. Gewicht gefüllt sind; die letztere hält die salpetrige Säure zurück und verwandelt sich in starke „Nitrose", welche in derselben Art wie gewöhnliche Nitrose (s. später) zur Verwendung kommt; das Chlor aber geht unabsorbirt durch und wird in Chlorkalkkammern zu Nutze gemacht. Der Vortheil bei dem Processe ist also der, daß man aus dem Kochsalz direct ohne Darstellung von Salzsäure und ohne Aufwand von Braunstein Chlor erhält; der Nachtheil ist der, daß man die Nitrose

mit Wasser verdünnen und wieder nachher concentriren muß (dieses wird jedenfalls jetzt durch den Gloverthurm beseitigt sein) und daß man sehr leicht Stickstoffverbindungen verliert, neben recht großer Complication des ganzen Apparates.

Der Wasserdampf

wird stets in einem gewöhnlichen Dampfkessel entwickelt, nachdem die über den Schwefel- oder Pyritöfen liegenden Generatoren allgemein aufgegeben worden sind. Die Dampfkessel haben ganz die übliche Construction, und ist nur dieses zu bemerken, daß die für Speisung der Bleikammern mit Wasserdampf bestimmten Kessel meist für einen niedrigen Druck eingerichtet sind; sie arbeiten selten bei über 2 Atmosphären Druck, meist nur bei 1 bis $1^1/_2$ Atmosphären, namentlich in England arbeitet man oft bei $^1/_2$ bis $^2/_3$ Atmosphären. Dagegen arbeitet man in Südfrankreich mit 3 bis $3^1/_2$ Atmosphären Druck. Ein hoher Druck hat gar keinen Zweck, wo es sich nur um Speisung mit Feuchtigkeit in solcher Form handelt, daß ein größerer Raum dadurch erfüllt wird, und schon wenig gespannter Dampf erfüllt diese Function, ebenso wie die auxiliäre einer Beförderung des Zuges. Wenig gespannter Dampf läßt sich auch leichter auf derselben Höhe der Spannung erhalten, wie stark gespannter, und gerade dieses ist für den regelmäßigen Betrieb der Schwefelsäurefabrikation von großer Wichtigkeit. Es nützt nichts, daß der Betriebsführer den Dampfstrom noch so genau regulirt, wenn nach kurzem die Tension im Dampfkessel entweder höher oder niedriger geworden ist; das kommt aber eben bei hochgespanntem Dampfe viel leichter vor, als bei Niederdruck. Freilich wird bei hochgespanntem Dampfe die Condensation zu flüssigen Wassertröpfchen viel später eintreffen, als bei wenig gespanntem; aber dies ist ein sehr zweifelhafter Vortheil, wie ja Sprengel (s. u.) das Wasser gerade in Tröpfchenform einführt. Nur der Grund ließe sich für den hochgespannten Dampf anführen, daß man dabei denselben besser über die ganze Kammer vertheilt, während ein wenig gespannter Dampf sich schon bald nach seiner Einströmungsstelle zu flüssigem Wasser verdichte und einen großen Theil der Kammer ohne Wasser oder Dampf lasse. Daß dieser, freilich von sehr vielen continentalen Fabrikanten ohne Discussion angenommene Satz auf einer vorgefaßten, aber irrigen Meinung beruhe, zeigt das Beispiel der Engländer, welche fast sämmtlich mit wenig gespanntem Dampfe arbeiten, wie oben erwähnt dabei nur einen einzigen Dampfstrahl in einer Schmalseite der Kammer anwenden, und doch finden, daß sich eine genügende Quantität Feuchtigkeit bis an das andere Ende der Kammer verbreitet.

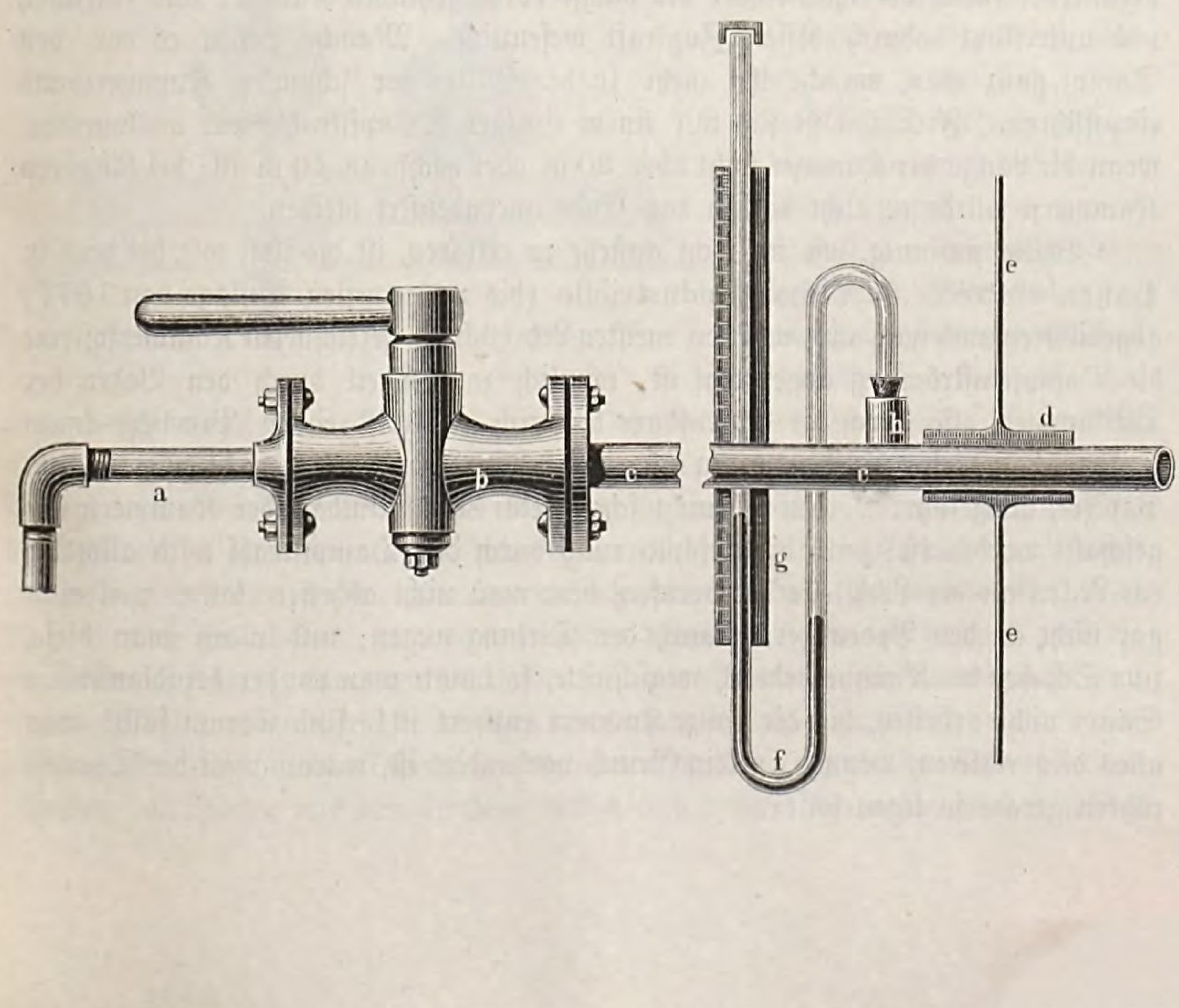
Um die völlige Gleichmäßigkeit der Dampfspannung controliren zu können, worauf für einen geregelten Kammerbetrieb so viel ankommt, findet man in manchen größeren Fabriken Registrir-Manometer (s. die Beschreibung eines solchen von Schäffer und Budenberg in Dingler's Journ. CCXXVII, 519). Man findet dann die Dampfspannung an einem Papierblatt aufgezeichnet, das um eine Trommel gewickelt ist, welche sich in 24 Stunden einmal um ihre Axe dreht.

Die Leitung des Dampfes vom Dampfkessel nach den Kammern geschieht gewöhnlich in gußeisernen Röhren, welche mit einer oder mehreren Abzweigungen für jede einzelne Kammer versehen sind. Die Hauptröhren jedenfalls, und wo-

möglich auch die Zweigröhren, sollten bei ihrer großen Länge mit Umhüllungen versehen sein, um die Wärmeausstrahlung möglichst zu beschränken, wie es deren ja sehr viele verschiedene giebt; sonst wird man einen empfindlichen Verlust durch Condensation in den Leitungsröhren erleiden. Jedenfalls müssen dieselben so angelegt sein, daß sie vom Kessel aus immer etwas ansteigen, und daß das condensirte Wasser nach dem Kessel zurücklaufen kann; wo aus localen Rücksichten dieser Vorschrift nicht genügt werden kann, müssen an den verschiedenen niedrigsten Stellen automatisch wirkende Dampftöpfe zur Entfernung des Condensationswassers angebracht sein.

Die Dimensionen der Hauptleitung richten sich natürlich nach der Anzahl und Größe der dadurch zu versorgenden Kammern; schon um etwaige Druckstörungen auszugleichen, legt man, wo mehrere Dampfkessel erforderlich sind, dieselben neben einander und giebt ihnen eine Hauptleitung mit Abzweigungen für jedes einzelne System. Die Abzweigungen für jede Kammer brauchen nicht über 25 mm lichte Weite zu haben, selbst wo die Kammern groß (bis 2000 cbm) sind und nur ein Dampfstrahl vorhanden ist. Sie werden aus schmiedeisernen, gezogenen Röhren *a* (bisweilen aus Kupferröhren) gemacht, bis zu kurzem Abstande von den Kammern, wo sie dann in einen Hahn oder ein Ventil *b* ausgehen, und an diesen ist dann ein Bleirohr *c* von gleicher Weite befestigt, welches in die Kammer selbst hineinragt. Dieses Bleirohr ist nicht direct in die Kammerwand *e* eingeleitet, sondern in die letztere ist ein kurzes, weiteres Bleirohr *d* eingesetzt, und das Dampfrohr ist nur lose in dasselbe eingesteckt und mit Theerkitt und dergl. gedichtet (s. Fig. 150). Man kann dann bei Verstopfung der Ausströmungsöffnung durch Bleisulfat das Dampfrohr leicht herausziehen und reinigen, und

Fig. 150.



kann es sich ersparen, Mundstücke von Platina anzubringen, wie dies von Scheurer-Kestner vorgeschlagen worden ist.

Zugleich ist aus der betreffenden Figur noch eine andere Einrichtung zu ersehen, welche ungemein empfehlenswerth ist, nämlich ein einfaches Quecksilber-Manometer, bestehend aus einem gebogenen Glasrohre *f*, mit einer Scala *g*, eingesetzt in einen Stutzen *h* des Bleirohres *c* vermittelst eines Kautschukkorkes. Dieses Manometer, welches nicht nur viel billiger, sondern auch viel dauerhafter ist, als ein Metallmanometer in dieser Lage sein würde, gestattet es den Druck unmittelbar vor dem Einströmen des Dampfes hinter dem Regulirungshahne *b* zu beobachten, und giebt damit dem Betriebsleiter ein äußerst genaues Mittel zur Beurtheilung und Regulirung der Dampfeinströmung in die Hand. Etwa condensirtes Wasser in dem Manometer läßt sich leicht in Rechnung ziehen.

Ein gut schließender Dampfhahn ist einem Ventile mit Rädchen vorzuziehen, weil man dem letzteren gar nicht ansehen kann, wie weit es geöffnet ist, während man an dem Hahngriff sogar einen Gradbogen anbringen kann, welcher seine Stellung ganz genau festzusetzen erlaubt.

In den continentalen Fabriken findet man sehr häufig in einer Kammer mehrere Dampfstrahlen angebracht, und zwar der Länge der Kammer nach vertheilt und quer auf dieselbe gerichtet, also senkrecht auf die Richtung des Gasstromes hin. Dieses muß den Zug sehr stören, und man wird jedenfalls einen anderen, stärkeren Dampfstrahl in der Zugrichtung nöthig haben. In England ist es immer allgemeiner geworden, namentlich in den neuest erbauten und besten Fabriken, für jede Kammer nur einen Dampfstrahl anzubringen, welchen man in der Richtung des Zuges gehen läßt. Gewöhnlich mündet das Dampfrohr neben, unter, oder selbst in dem Verbindungsrohr aus, welches das Gas von den Pyritbrennern, dem Gloverthurm oder der nächst vorhergehenden Kammer aus einführt, und unterstützt dadurch dessen Zugkraft wesentlich. Manche ziehen es vor, den Dampf ganz oben, manche ihn mehr in der Mitte der schmalen Kammerwand einzuführen. Freilich läßt sich mit einem einzigen Dampfstrahle nur auskommen, wenn die Länge der Kammer nicht über 30 m oder höchstens 40 m ist; bei längeren Kammern würde er nicht bis an das Ende uncondensirt bleiben.

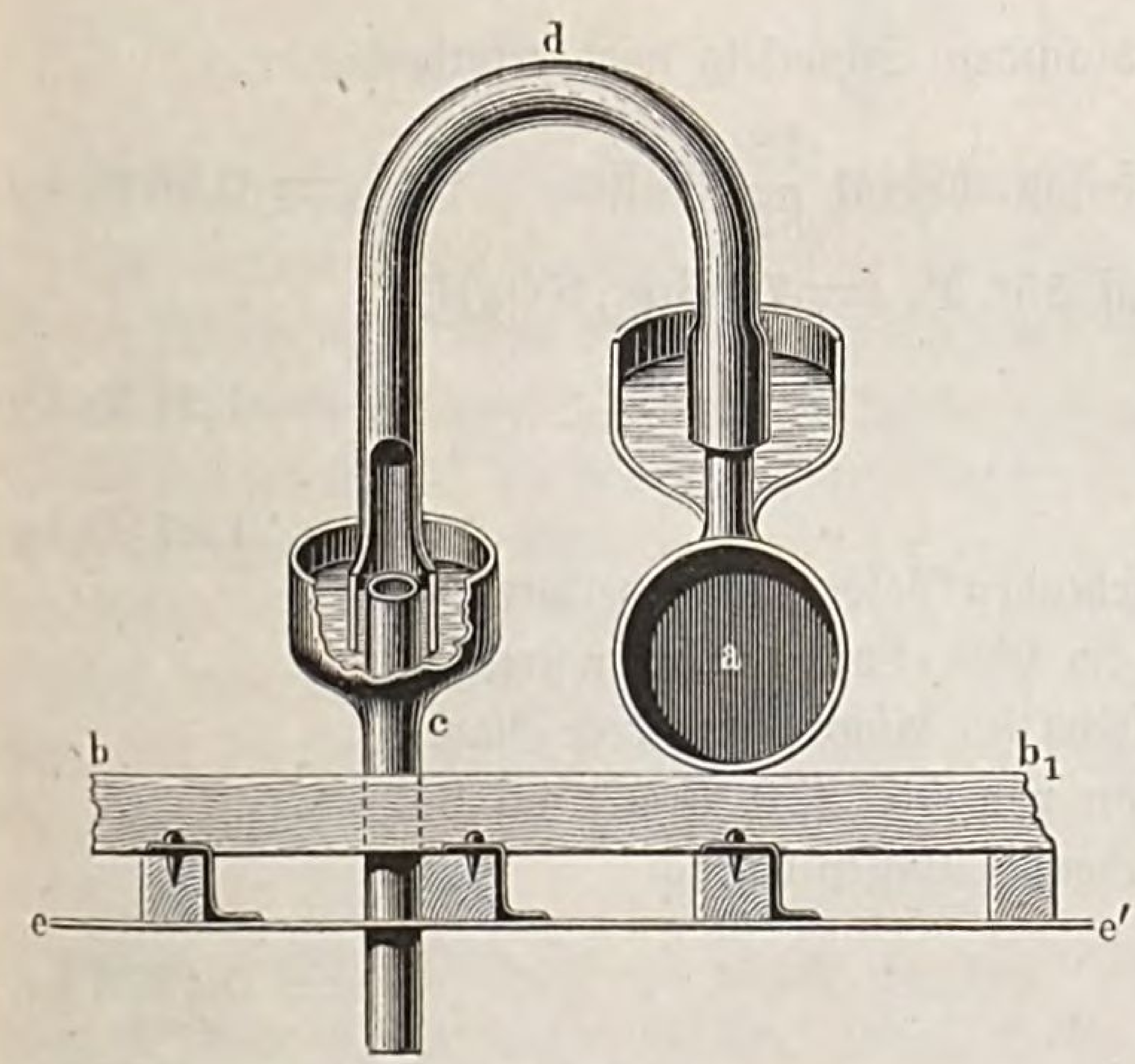
Völlig unsinnig, wie ich nicht anstehe zu erklären, ist die Art, wie bei dem in Payen's Précis de Chimie industrielle (bis zur neuesten Auflage von 1877) abgebildeten und nach ihm von den meisten Lehrbüchern gezeichneten Kammersysteme die Dampfeinströmung angebracht ist, nämlich zum Theil durch den Boden der Bleikammer, also durch die Bodensäure hindurch. Es ist einem Practiker kaum denkbar, daß dieses System, wenn es wirklich irgendwo in Blei, nicht nur auf dem Papiere, ausgeführt worden ist, nicht schon beim ersten Umbau der Kammern abgeschafft worden ist; denn die Erschütterung durch den Dampfstrahl wird allmälig ein Lecken an der Löthstelle hervorrufen, dem man nicht abhelfen kann, weil man gar nicht an den Boden heran kann, der Dielung wegen; und wenn man diese, zum Schaden des Kammerbodens, wegschnitte, so könnte man vor der herablaufenden Säure nicht arbeiten, bis die ganze Kammer entleert ist! Und warum sollte man alles dies riskiren, wenn gar kein Grund vorhanden ist, warum man die Dampfröhren gerade so legen solle?

Die Erfahrung hat gelehrt, daß ein einziger Dampfstrahl aus einem 25 mm weiten Rohre nicht nur mehr als hinreicht, um selbst sehr große (bis 40 m lange) Kammern zu versehen, sondern daß die Vertheilung desselben innerhalb der Kammer bei einem einzigen, in der Zugrichtung gehenden Strahle vollkommen ausreichend ist. Durch Anbringung eines einzigen Dampfrohres spart man aber nicht nur an Reparaturkosten für Hähne, Einströmungsröhren ꝛc., sondern man vereinfacht und erleichtert sich auch ganz ungemein die Regulirung des Dampfzuflusses, da man nur einen einzigen Hahn für jede Kammer zu stellen braucht, und dies doch viel genauer thun kann, als z. B. vier Hähne je ein Viertel der Oeffnung des ersten zu geben.

Trotzdem ziehen viele auch sehr tüchtige Fabrikanten (wohl aus unnöthiger Besorgniß) die Einführung des Dampfes an mehreren Stellen der Kammer vor, z. B. durch die Kammerdecke.

Ein Apparat, durch welchen man den Dampf an vielen Stellen der Kammer einführen und ihn dabei doch an einer einzigen Stelle reguliren kann, wird von Scheurer-Kestner beschrieben (in Wurtz Dict. d. Chimie III, 149) und durch die Zeichnung Fig. 151 veranschaulicht. *a* ist ein Hauptrohr von Kupfer, welches auf der Mitte der Kammerdecke *e* e^1, hinläuft und durch das Holzstück *b* b^1, gehalten wird, ebenso wie die Zweigröhren *c*. Die letzteren sind in Entfernungen von je 5 m abwechselnd zur Rechten und zur Linken angebracht; sie sind von Blei und gehen durch die Kammerdecke durch, sind auch darin eingelöthet. Der mit Strohseil überzogene Arm *d* dient dazu um die Communication zwischen *a* und *c* herzustellen. Wie man sieht, haben beide Röhren an der Verbindungsstelle nur Wasserverschlüsse, und kann also nur ganz außerordentlich niederer Dampfdruck angewendet werden. Das Hauptrohr *a* wird durch einen Hahn abgeschlossen und der Dampfstrom darin regulirt. Der Dampf tritt am vorderen Ende der Kammer in das Rohr, wird also hauptsächlich durch die ersten Zweigröhren ausströmen, wo er am meisten gebraucht wird, weil zu Anfang noch am meisten unveränderte schweflige Säure vorhanden ist. Das Rohr *a* muß Fall haben, um das condensirte Wasser entleeren zu können. (Diese Einrichtung scheint durchaus gar keinen Vortheil gegenüber einfachen Abzweigungen von einer geschlossenen Dampfröhre, dagegen den großen Nachtheil zu haben, daß man nur einen höchst unbedeutenden Druck anwenden kann, und beim geringsten Ueberschreiten desselben das Wasser aus den Bechern von *a* und *c* herausgeworfen werden wird.)

Fig. 151.



In den Fabriken zu Oker liegt ebenfalls das Dampfrohr oben auf den Kammern; es gehen von ihm in Abständen von je 5,25 m Zweigröhren von 2 cm Weite in die Kammern, aus denen der Dampf durch mehrere kleine Oeffnungen dicht unter der Kammerdecke nach verschiedenen Richtungen hin ausströmt. Man wendet dort eine Dampfpressung von 2 Atmosphären an (Bräuning a. a. O. 137). Eine ähnliche Einrichtung ist in Außig vorhanden; in beiden Fällen muß jeder einzelne Zweighahn besonders regulirt werden.

Die Gesammtmenge des für ein Kammersystem benöthigten Dampfes, welche man zur Beurtheilung des nöthigen Kesselraumes und der Dimensionen der Hauptröhren annähernd kennen muß, hängt natürlich in erster Linie von der Menge des verbrannten Schwefels ab, in zweiter aber davon, ob ein Gloverthurm vorhanden ist oder nicht, und in dritter davon, auf welche Stärke man die Säure in den Kammern bringt. Allgemeine Regeln lassen sich also nicht gut aufstellen. Die beiden letzteren Bedingungen sind zum Theil von einander abhängig, da, je stärker die Kammersäure gemacht wird, um so weniger Wasser im Gloverthurm verdampft wird und umgekehrt. Wenn wir, um häufig vorkommende Verhältnisse anzuwenden, annehmen, daß die Kammersäure sämmtlich 55° B. stark gemacht und im Gloverthurm auf 61° B. gebracht werde, so stellt sich der Bedarf an Wasserdampf wie folgt.

Für jedes Kilogramm verbrannten Schwefels wird erfordert:

1) zur Bildung von $\frac{98}{32}$ Schwefelsäurehydrat $\frac{18}{32}$ Wasser . . . = 0,5625 kg

2) zur Verdünnung desselben auf 55° B. (= 70 Proc. SO_4H_2)

$\frac{30 \times 98}{70 \times 32}$ . . . . = 1,3125 kg

1,8750 kg

Davon geht mit den fortgehenden Gasen nichts verloren, da diese durch starke Schwefelsäure im Gay-Lussac-Thurm streichen. Im Gegentheil wird davon erspart bei Anwendung des Gloverthurms, wobei eine Concentration von 55° (70 Proc.) auf 61° (80 Proc.) eintritt; das entsprechende Wasser beträgt

$\frac{10 \times 98}{70 \times 32}$ . . . . = 0,4375 kg,

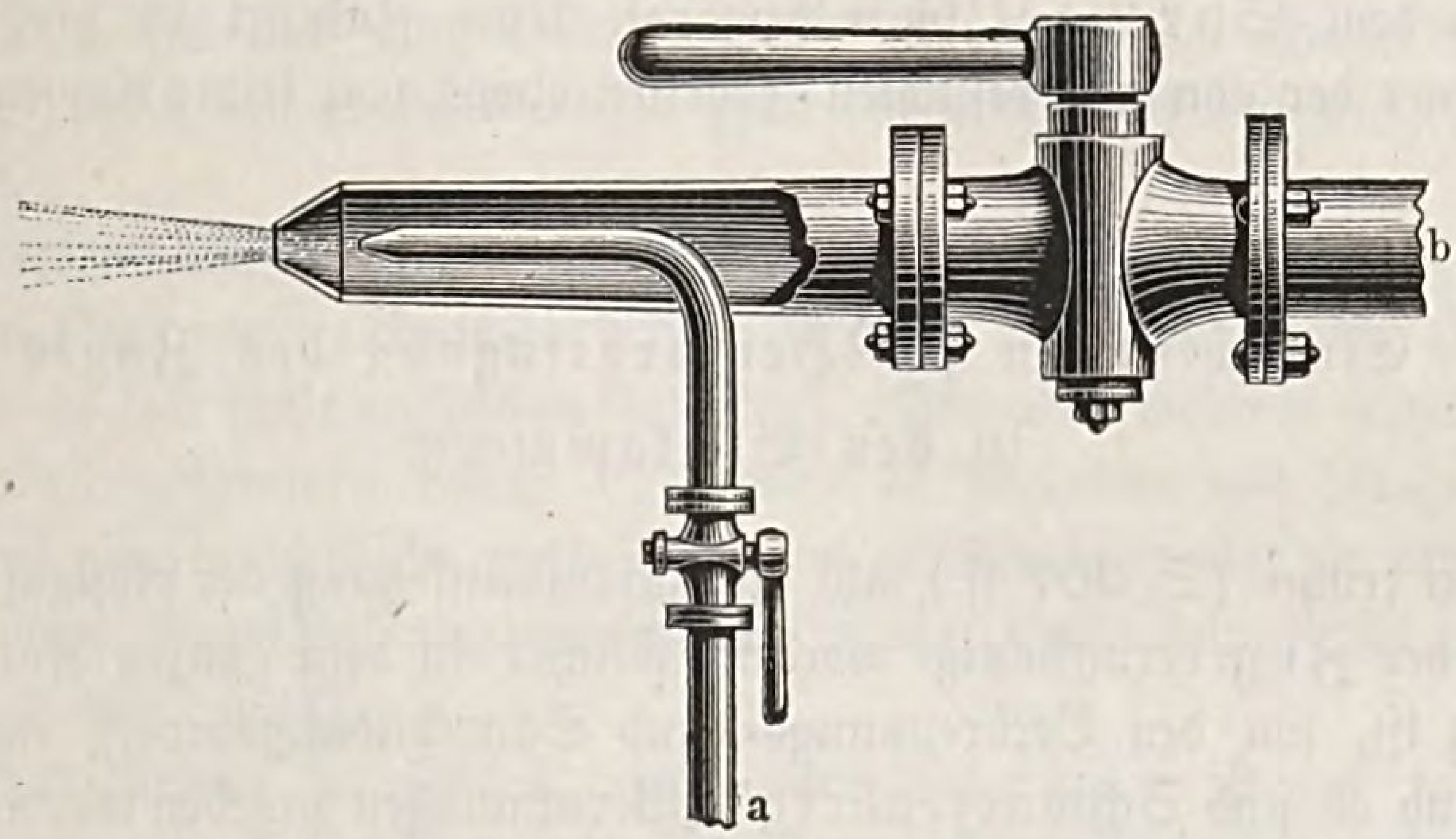
es bleibt also übrig 1,4375 kg,

welche in die Kammern selbst geführt werden müssen; dazu muß man dann noch ein gewisses Quantum zurechnen für den in den Leitungsröhren sich zu Wasser verdichtenden Dampf; aber es liegt auf der Hand, daß man dafür keinen allgemeinen Ansatz machen kann, weil hierbei alles von der Länge, Umhüllung &c. der Röhren abhängt. Alles in Allem gerechnet muß man ohne Gloverthurm mindestens das zweiundeinhalbfache und mit demselben das doppelte des verbrannten Schwefels an Wasserdampf im Dampfkessel erzeugen.

Statt der Speisung der Kammern mit Wasserdampf ist von Sprengel (englisches Patent vom 1. October 1873) die Speisung mit staubförmig vertheiltem flüssigen Wasser vorgeschlagen worden. Seine Motive sind folgende:

daß der Dampf das Volumen der Gase durch seine Hitze noch vergrößert, und in Folge dessen mehr Kammerraum und Salpeter gebraucht wird, und daß man dieses vermeiden könne durch Einführung des Wassers in flüssiger, nur hinreichend vertheilter Form; zweitens, daß man auch die Kosten der Verdampfung auf demselben Wege ersparen könne. Das Wasser wird allerdings selbst durch Anwendung von Dampf zerstäubt, indem ein Dampfstrahl von zwei Atmosphären Pressung durch eine Platinspitze inmitten eines Wasserstrahls entweicht, wie es Fig. 152 zeigt (wo *a* das Dampfrohr, *b* das Wasserrohr bedeutet), aber dabei sollen 20 Ge-

Fig. 152.



wichtstheile Dampf 80 Gewichtstheile Wasser in einen Nebel verwandeln. Solche Strahlen werden in den Kammerseiten, je 12 m von einander abstehend, angebracht und mit Wasser von einem hochstehenden Reservoir versehen. Sprengel behauptet, daß auf diesem Wege zwei Drittel der Kohlen erspart werden, wofür ihm als Beispiel die Düngerfabrik zu Barking Creek diente, wo zugleich an Pyrit $6^1/_2$ Proc. und an Salpeter $14^3/_4$ Proc. erspart worden sein soll. Jene Fabrik besaß keinen Gay-Lussac- oder Gloverthurm, war also augenscheinlich hinter der Zeit zurückgeblieben, und die erwähnten Ersparnisse können sich kaum anders als daraus erklären, daß die Kammern ohnehin mit Arbeit überladen waren, und allerdings durch den „Staubstrahl" etwas entlastet wurden. Bei Fabriken, die mit Gloverthurm arbeiten, giebt Sprengel zu, daß die Ersparniß an Kohlen ein Drittel weniger ausmachen werde. (Obiges ist einem Circular von Sprengel vom 20. Juli 1875 entnommen, dessen wesentlicher Inhalt in den Chemical News 1875, vol. XXXII, p. 150 reproducirt ist.)

Man muß natürlich den Wasser- und Dampfhahn genau auf einander reguliren, und die beiden Ausströmungsöffnungen müssen eine ganz specielle Form haben, damit wirklich ganz feiner Wasserstaub und nicht gröbere Tropfen entstehen, welche sofort zu Boden fallen und nur dazu dienen, die Kammersäure zu verdünnen.

Dem Sprengel'schen Verfahren stehen folgende Bedenken entgegen: erstens, daß der Wasserstaub fast gar nichts zum Zuge und sehr wenig zum Mischen der Gase wird beitragen können, wie dies die Dampfstrahlen doch thun; zweitens, daß die Abkühlung der Kammer dadurch sehr leicht zu weit, unter die gewöhnlich angenommene günstigste Temperatur (54^0, wenigstens 40^0) herabgestimmt werden kann. Ganz ähnlich äußert sich auch Bode (Dingl. Journ. CCXVII, 308;

CCXVIII, 328). Ferner ist es auch kaum anzunehmen, daß durch einen solchen Wasserstaubstrahl eine größere Kammer so gleichmäßig mit Feuchtigkeit wird versehen werden können als durch einen Dampfstrahl, und könnte man wohl den ersteren nur in dem heißesten, vordersten Theile eines Systems mit einigem Vortheil anwenden.

Um eine Kammer ganz mit Wasserstaub zu speisen, müßte man sie mit einer ganzen Anzahl von Apparaten versehen, und die Complication der Arbeit dadurch, sowie die oben erwähnten Uebelstände, namentlich die mangelnde Zugwirkung, werden durch die jedenfalls sehr unbedeutende Kohlenersparniß nicht aufgewogen. Es ist deshalb dem Sprengel'schen Apparate keine Zukunft zu prophezeien; ich habe in keiner der von mir besuchten Fabriken etwas von seiner Anwendung hören können.

Einrichtungen zur Hervorbringung des Zuges in den Bleikammern.

Schon früher (S. 207 ff.), als die Zusammensetzung der Röstgase besprochen wurde, ist der Zug berücksichtigt worden, welcher in dem ganzen Kammersysteme nothwendig ist, um den Verbrennungs- und Säurebildungsproceß im Gange zu erhalten, und es sind Schwarzenberg's Berechnungen gegeben worden, aus denen hervorgeht, daß das heiße Gasgemenge in sich schon die Bedingungen enthält, um Zug zu veranlassen, indem es erheblich leichter als die Luft ist, also stets das Bestreben haben wird, von den immer tiefer liegenden Schwefel- oder Pyritöfen nach oben in die Kammern zu steigen. Es ist dabei auch schon auf eine zweite, sehr wirksame Quelle für Zugkraft hingewiesen worden, nämlich die Bildung von flüssiger Schwefelsäure innerhalb der Kammern aus einem Gemenge von Gasen, welche nothwendigerweise eine saugende Wirkung ausüben muß, freilich von allen Seiten her, nicht nur von den Brennern.

Neben diesen beiden im Wesen des Schwefelsäureprocesses selbst liegenden Quellen von Zugkraft muß man aber immer noch eine Vorrichtung anwenden, welche einen weiteren Zug ausübt, namentlich schon darum, weil anderenfalls dem Strome der Gase die gewünschte Richtung nicht gegeben werden könnte. Im einfachsten Falle genügt dazu ein senkrechtes Abzugsrohr hinter oder auf der letzten Bleikammer. Die belgische Commission von 1854 zog sogar diese Einrichtung derjenigen vor, wobei die letzte Bleikammer mit dem Schornsteine in Verbindung gebracht ist, ebenso wie es Schwarzenberg thut (a. a. O.), und viele Fabriken arbeiten auch in dieser Weise ganz gut, obwohl man den Grund nicht anerkennen kann, daß es wegen der bedeutenderen Zugkraft eines Schornsteins schwierig sein solle, den Abfluß uncondensirter Gase zu verhüten und die Gase hinreichend langsam durch die Kammern zu führen. Es ist doch bekanntlich ungemein leicht, wenn man zu viel Zug hat, denselben durch Verengung des Abzugscanals zu mäßigen, dagegen nicht so leicht möglich, wenn man zu wenig Zug hat, denselben zu verstärken. Zwar kann man für den letzteren Zweck ein besonderes Dampfrohr anbringen, welches durch eine nach oben sich öffnende Düse in das Abzugsrohr für

die Gase ausmündet, und beim Ausströmen des Dampfes in bekannter Weise (wie z. B. auch bei den Locomotivkesseln) einen kräftigen Zug erzeugt; aber dann muß man um so sorgfältiger reguliren, um nicht zu viel Zug zu bekommen, und hat schließlich nur ein theures Zugmittel, statt des billigen, des Schornsteins, ohne daß man auch nur durch verminderte Nothwendigkeit einer steten Beaufsichtigung und Regulirung entschädigt würde. Wir würden also dem Dampfstrahle den Schornstein jedenfalls vorziehen, um so mehr, da ja doch ein solcher zur Betreibung des Dampfkessels unbedingt nothwendig ist, selbst wenn die Fabrik keine Concentrationsapparate oder sonstigen Feuerungen besitzt, was nur ausnahmsweise vorkommen dürfte. Selbstverständlich muß aber dann der Schornstein die Kammern erheblich an Höhe überragen; anderenfalls würde selbst ein kurzes auf diese aufgesetztes Rohr besser ziehen.

Selbstredend kommt es auch nur auf einen „Schornstein" hinaus, wenn man das auf die Kammern aufgesetzte directe Zugrohr von bedeutender Höhe macht (z. B. 15 m in den südfranzösischen Fabriken). Wo aber mehrere Kammersysteme in einer Fabrik zusammen thätig sind, wird es bequemer und billiger sein, die Gase in eine gemeinschaftliche weite Esse von gewöhnlicher Art zu führen, selbstredend mit einer Zugregulirungsvorrichtung in dem Verbindungsrohr jedes einzelnen Systemes mit der Esse.

Die Beförderung des Zuges durch einen Schornstein ist um so mehr anzurathen, wenn man, wie dies jetzt in allen besseren Fabriken geschieht, einen Salpetergasaufhalter (fast immer den Gay-Lussac'schen Kokesthurm) am Ende des Kammersystems aufstellt. Zwar muß man in diesem Falle den Zug erst recht sorgfältig reguliren, muß aber zuvörderst über einen Ueberschuß von Zugkraft disponiren können. Außerdem ist es eine sehr große Annehmlichkeit, wenn man die für Betrieb des Gay-Lussac-Thurmes unbedingt nothwendige Laterne (s. darüber bei diesem) zu ebener Erde oder im Niveau des Kammerganges anbringen kann, was bei absteigendem Zugrohre von dem Thurme nach dem Kamin leicht angeht; anderenfalls muß man immer bis zur ganzen Höhe des Thurmes hinaufsteigen, was die Controle sehr erschwert. Uebrigens ist es an sich ganz möglich, wenn der Gay-Lussac-Thurm so aufgestellt ist, daß seine Spitze die Höhe der Kammern bedeutend überragt, ihn selbst, ohne Schornstein, als Zugvorrichtung zu benutzen, und dies geschieht auch in manchen Fabriken in der That. Die neueren der Kammersysteme zu Oker sind mit Benutzung der gegebenen Terrainverhältnisse so aufgestellt, daß die Röstöfen, Gloverthürme, Kammern und Gay-Lussac-Apparate terrassenförmig zu einander gebaut worden sind; die Oberkante der Ausführungsröhren in das Freie liegt 19 m über dem Niveau des Rostes der Kiesbrenner. (Zeichnungen des ganzen Systemes finden sich bei Bräuning's Aufsatz in der Preuß. Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen, 1877, Taf. II.) Man kann dadurch den Zug besser reguliren als bei den älteren Systemen, wobei auf eine so systematische Aufstellung nicht Bedacht genommen worden war. Dieses kann man leicht glauben; wenn aber gesagt wird, daß man den unzureichenden Zug im Kammersystem auch dadurch nicht corrigiren konnte, daß man versuchsweise die Gay-Lussac-Apparate mit der Zugesse der Dampfkessel in Verbindung setzte, so beweist dies nur, daß entweder in dieser Esse kein genügender Ueberschuß an Zug-

kraft vorhanden war, oder daß man sonst irgend etwas verfehlt hat, denn es ließen sich eine übergroße Anzahl von Beweisen für das Gegentheil aus anderen Fabriken anführen. Bei dem theuren Okerschen Systeme hat man die Annehmlichkeit, daß sowohl die Kammersäure als die Gay-Lussac-Säure durch freien Fall in den Gloverthurm einfließen können; dabei fällt freilich der Gloverthurm nur 5,25 m hoch aus.

Man will zu Oker gefunden haben (Bräuning, a. a. O. 137), daß es vortheilhaft sei, das die Gase aus der letzten Kammer führende Rohr recht lang zu machen, wodurch die Schwankungen des äußeren Luftdruckes in den Kammern weniger zur Geltung kommen sollen und die Regulirung des Zuges erleichtert werden soll. Mag dem so sein oder nicht, so schadet ein solches langes Rohr, trotz etwas größerer Reibung, jedenfalls nicht, sondern ist sogar sehr nützlich durch bessere Abkühlung der Gase, ehe sie in den Absorptionsthurm treten (s. u.).

Nach welchen Grundsätzen man bei der Regulirung des Luftzuflusses verfahren solle, ist schon früher erörtert worden, als es sich um die Zusammensetzung der Röstgase handelte, und es ist damals schon darauf hingewiesen worden, daß man den Zug jedes einzelnen Schwefel- oder Pyritbrenners vermittelst der Löcher in den Aschenfallthüren reguliren müsse; es wird im folgenden Capitel ebenfalls darauf zurückzukommen sein. Hier ist nur zu bemerken, daß man jedenfalls dafür sorgen muß, daß genug Gesammtzug hinter den Kammern vorhanden sei, aber

Fig. 153.

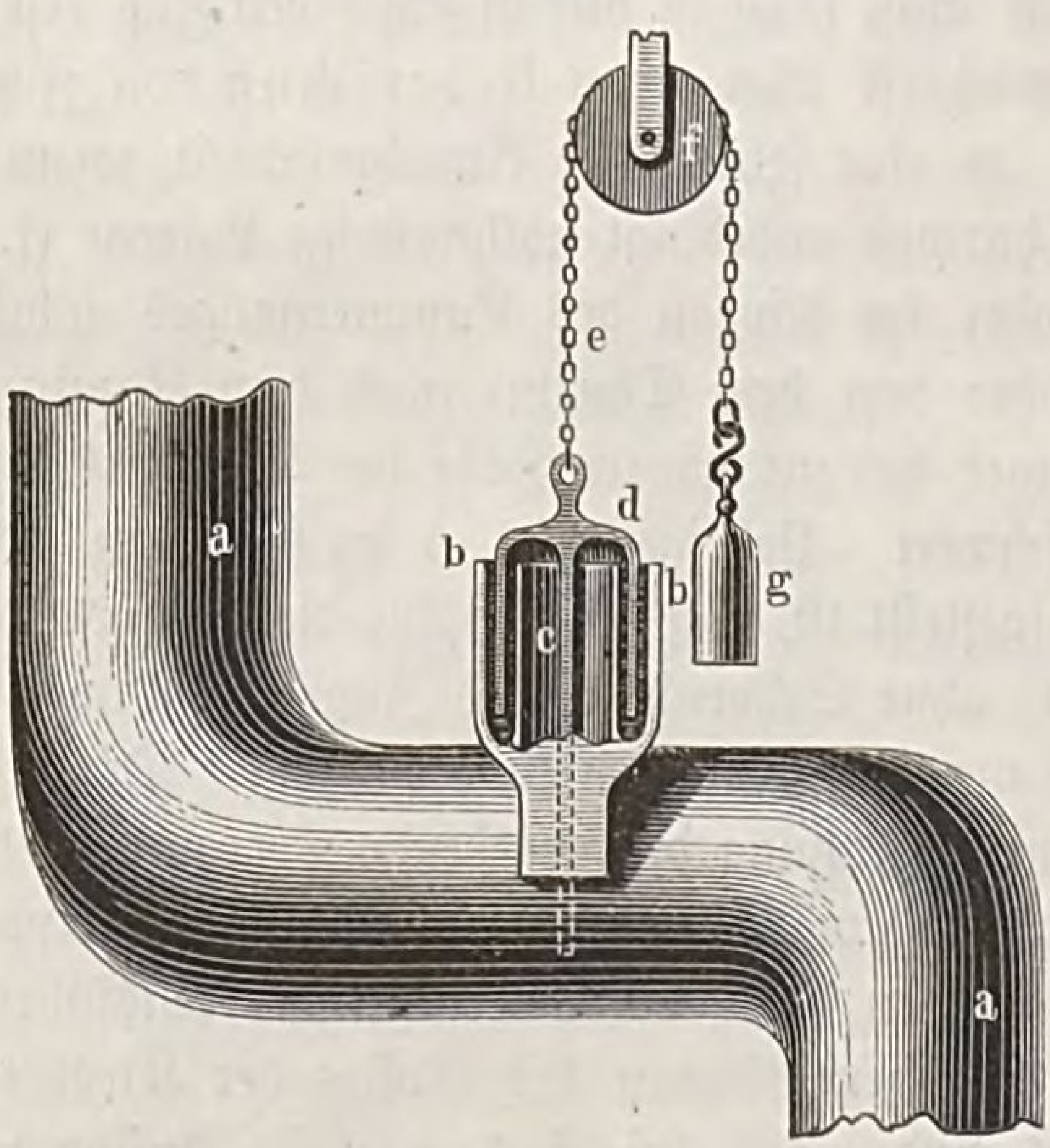
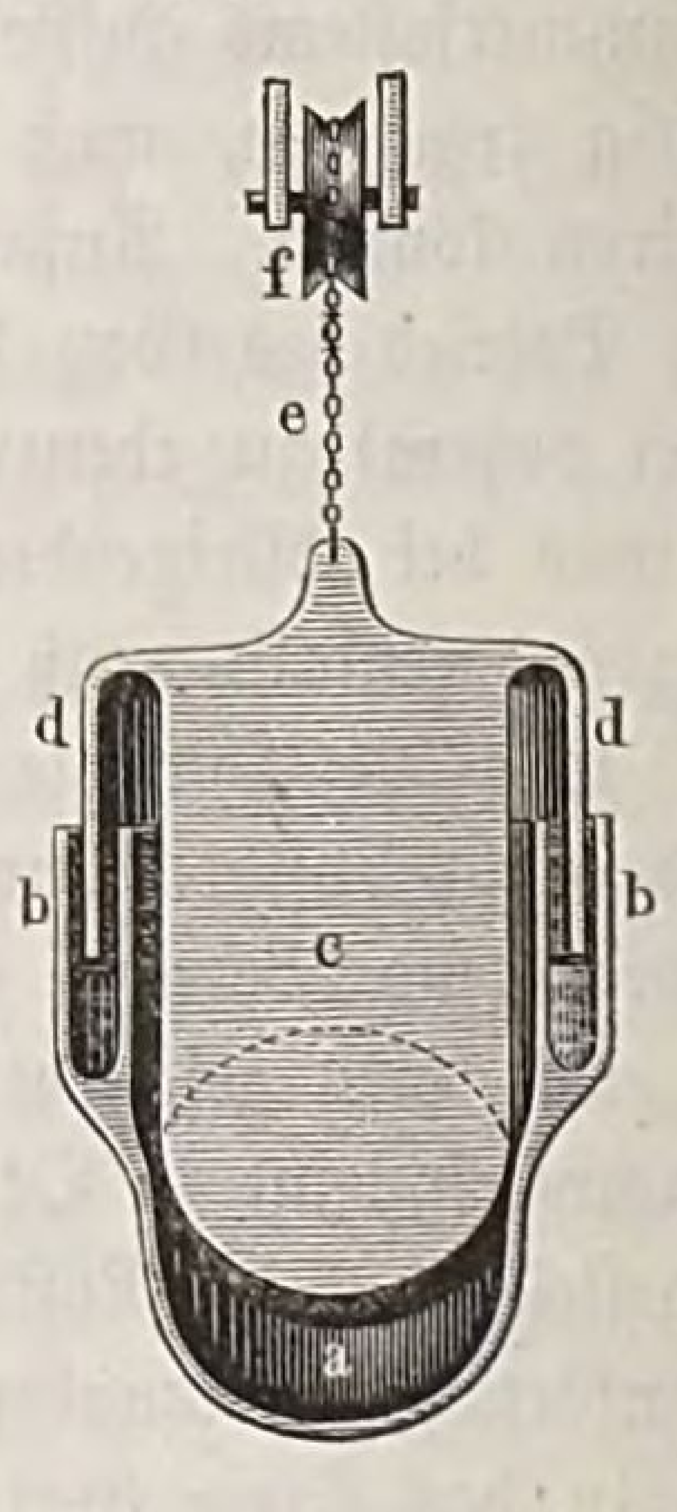


Fig. 154.

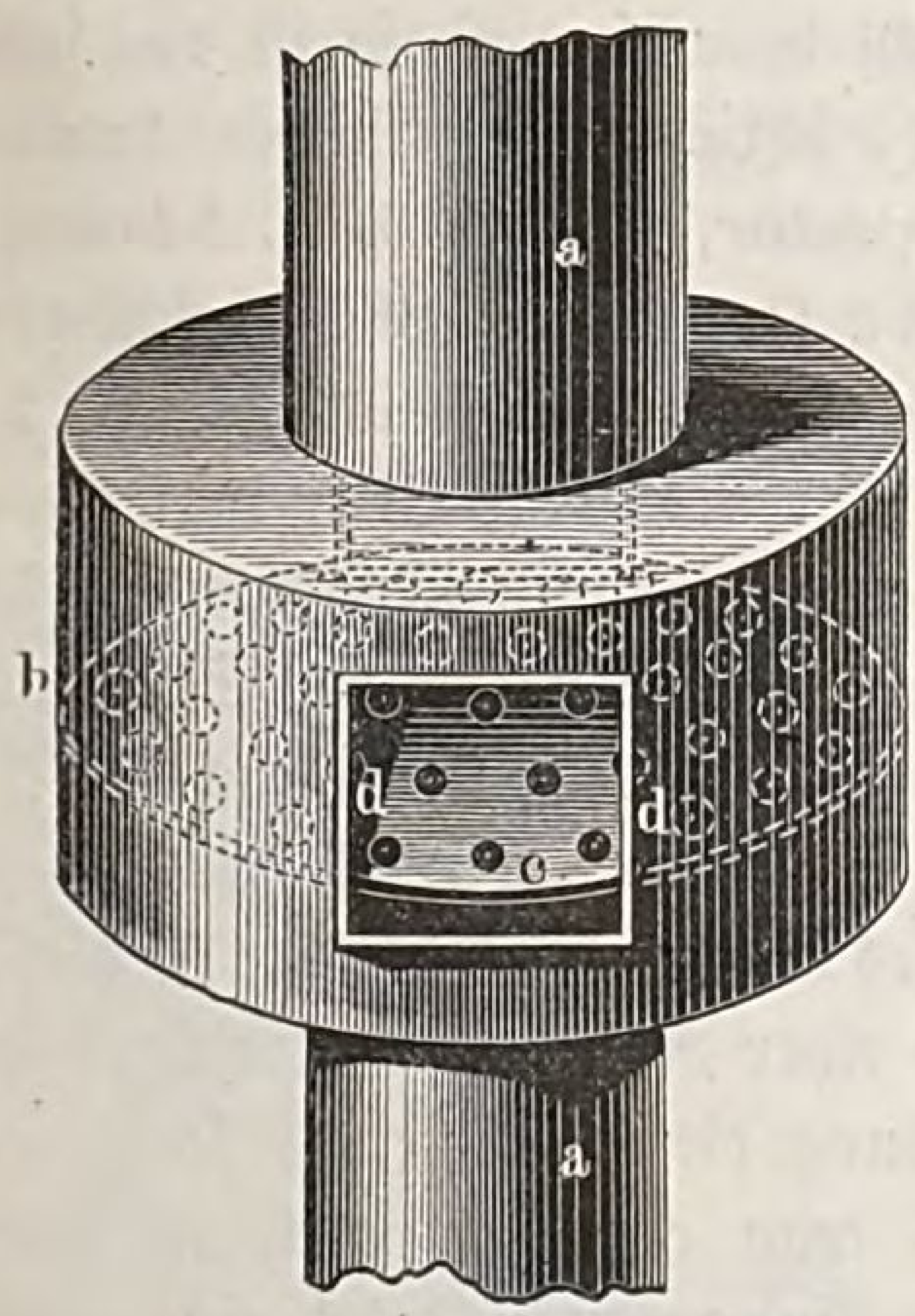


eben auch nicht zu viel; sonst würde, wenn man auch die Brenner selbst durch untere Absperrung vor übermäßigem Zuge schützt, um so mehr Tendenz dazu vorhanden sein, daß die Luft an allen Ecken und Enden und durch die feinsten Ritzen in die Bleikammern eindränge und den Proceß in sehr unangenehmer Weise störte. Wenn man zu viel Zug hat, bekommt man gleich das Schreckbild des Schwefelsäurefabrikanten: blasse Kammern, worüber unten mehr zu sagen ist.

Man muß also immer eine Regulirungsvorrichtung für den Zug in dem Ausführungsrohre für die Gase besitzen, sei es, daß dieses in den Schornstein oder daß es direct ins Freie geht. Viele Fabriken benutzen dafür einen einfachen Schieber, für den ein Schlitz in dem betreffenden Bleirohre vorhanden ist, welcher entweder gar nicht oder mit Thon gedichtet wird. Bedeutend vollkommener ist die in Fig. 153 u. 154 gezeichnete Einrichtung. Fig. 153 zeigt eine Vorderansicht mit theilweise weggeschnittenem Wasserverschluß, Fig. 154 einen Querdurchschnitt. Das Zugrohr *aa* breitet sich nach oben in einen rectangulären Behälter aus, welcher von einem Mantel *bb* für Wasserverschluß umgeben ist, und der Schieber *c* ist allseitig von einem Mantel *dd* umgeben, welcher in den Wasserverschluß bei *b* eintaucht, so daß kein Gas hinaus- und keine Luft hineingehen kann. Die Kette, Rolle und das Gegengewicht *efg* dienen zum Stellen des Schiebers *c*.

In continentalen Fabriken findet sich sehr häufig die Einrichtung Fig. 155.

Fig. 155.



Das Zugrohr *aa* ist von einer trommelförmigen Erweiterung *b* unterbrochen, die durch eine durchgehende horizontale Scheidewand *c* in zwei Theile getheilt ist. Dieses Diaphragma *c* ist von einer größeren Anzahl Löcher durchbohrt, deren Gesammtquerschnitt etwas größer als derjenige des Rohres *aa* ist. Wenn also alle Löcher offen sind, so ist dem Zuge gar kein Hinderniß geboten; dagegen kann man denselben ganz beliebig beschränken, wenn man eine größere obere geringere Anzahl der Löcher mit Blei- oder Thonpfropfen verschließt. Zu diesem Behufe ist der Raum über dem Diaphragma durch ein Thürchen zugänglich, oder, wie es im vorliegenden Falle gedacht ist, die Trommel dient zugleich als Laterne, enthält also zwei einander gegenüberstehende Oeffnungen *dd*, von denen nur eine in der Figur sichtbar ist, und welche mit Glasscheiben verschlossen sind; man nimmt dann eine derselben fort, um zu den Löchern zu gelangen.

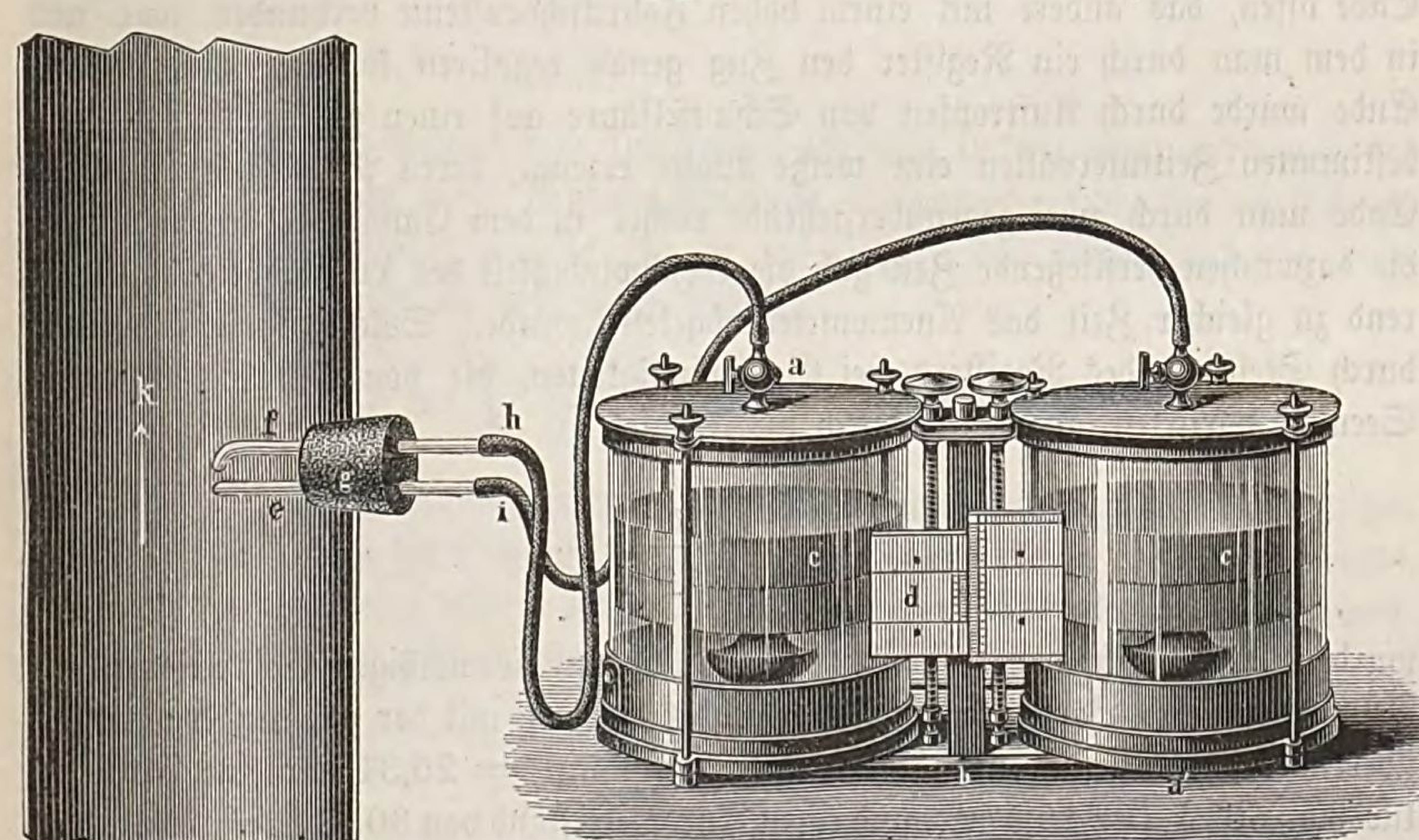
Eine eigenthümliche Vorrichtung zur Hervorbringung von Zug in den Bleikammern ist von C. L. Vogt (durch den Agenten Johnson) am 29. Juli 1875 in England patentirt worden, nämlich diejenige, daß man durch den Wasserdampf, welcher die Kammern speist, zugleich Luft mit hineinführen läßt. Ein Rohr von 6 mm Oeffnung führt unter 3 bis 4 Atmosphären Druck die nöthige Menge Luft zugleich mit dem Dampfe ein, um den Schwefel des Pyrits zu Schwefelsäure zu oxydiren. Einen Nutzen dieser Erfindung kann man sich kaum vorstellen; geht ja doch für gewöhnlich schon ganz genügend Luft durch den Pyrit im Ofen hindurch und hat man ja doch in der Praxis fast immer mehr gegen einen Ueberschuß als gegen einen Mangel an Luft in den Kammern anzukämpfen; sollte man aber mehr brauchen, so darf man nur das Schornsteinregister oder die Aschenfallöffnungen der Oefen etwas weiter aufmachen. In ganz speciellen Fällen mag

eine solche Zufuhr von Luft direct in die Kammern gut thun; für gewöhnliche Arbeit ist sie gewiß nicht geeignet.

Obwohl ich im Früheren meine Meinung dahin ausgesprochen habe, daß das Combes'sche Windflügelanemometer sich zur Regulirung des Ofenganges nicht eignet, weil es ein zu delicates Instrument ist, welches übrigens auch immer nur die Geschwindigkeit des Luftstromes genau an der Stelle mißt, wo es sich befindet, so möchte ich doch auf ein anderes Anemometer hinweisen, welches sich bei Aufstellung an dieser Stelle, nämlich am Ausgange der Gase aus den Kammern, vorzüglich dazu eignet, zur Controle des Zuges zu dienen. Dies ist das schon von Péclet angegebene Differentialanemometer, welches sehr genau wird, wenn man es (nach Fletcher) mit Aether füllt und noch anderweitig modificirt, und wenn man (nach Hart und Swan) dem Schenkelrohre eine bedeutende Neigung gegen die Horizontale giebt, so daß der Unterschied im Niveau der beiden Schenkel sich über eine große Länge vertheilt und mit größerer Genauigkeit abgelesen werden kann. Während das ursprüngliche Péclet'sche Anemometer für so geringe Zuggeschwindigkeiten, wie sie ein Schornstein giebt, nicht brauchbar ist, so ist dies schon der Fall mit der Modification von Fletcher (beschrieben im Third Annual Report on the Alkali Act, 1863, by the Inspector, for 1866, p. 54 seq.), und noch mehr mit der Modification von Swan (construirt 1869, beschrieben in Transactions of the Newcastle-upon-Tyne Chemical Society, Jan. 26, 1871; vorgeschlagen auch unabhängig schon von Peter Hart, Chemical News 1870, XXI, 200). Da das Instrument nicht ganz so bekannt ist, als es zu sein verdient und in chemischen Fabriken, auch an anderen Orten (bei der Salzsäurecondensation, der Schwefelregenerirung nach Mond und dem Kaminzug im Allgemeinen) sehr nützliche Anwendung finden kann, so sei hiermit ein Bericht davon gegeben. Das physikalische Princip, auf dem dieses Anemometer beruht, ist dieses: daß ein Luftstrom, welcher bei dem offenen Ende einer Röhre vorbeistreicht, darin ein partielles Vacuum hervorruft. Eine Anwendung dieses Principes kann man in einem bekannten Spielzeug sehen, in welchem man eine Flüssigkeit in einem Glasrohre mehrere Zoll in die Höhe steigen läßt, indem man durch eine andere Röhre über sein offenes Ende hinweg bläst; dies beweist die Entstehung einer Luftverdünnung in dem ersten Rohre. Wenn man also ein gerades Rohr durch ein Loch in dem Mauerwerk eines Rauchcanals oder Schornsteins, oder in der Wand eines Bleirohrs zum Abzug der Kammergase u. s. f. einführt, so daß der Gasstrom in dem Canal quer bei dem offenen Ende des Rohres vorbeistreicht, so wird darin ein partielles Vacuum gebildet werden proportional zu der Geschwindigkeit des Stromes. Einer solchen Röhre wird sich aber auch die saugende Wirkung des Schornsteins selbst mittheilen, abgesehen von der Saugung, welche durch das Vorbeistreichen des Stromes vor ihrer offenen Mündung entsteht, und für den gegenwärtigen Zweck muß man diese beiden Kräfte unterscheiden. Um dieses zu bewirken, muß man zwei Röhren in den Schornstein einführen, wovon die eine gerade endigt, die andere so gebogen ist, daß die Biegung dem Luftstrome entgegensteht; beide Enden sind offen. Beide Röhren werden nun die Luftverdünnung durch die Saugkraft des Kamins erfahren; aber in dem geraden Rohre wird diese vermehrt werden durch die Saugkraft der daran vorbeistreichenden Luft, während sie

in dem gebogenen Rohre vermindert wird durch den Druck der hineinblasenden Luft. Die Differenz zwischen der Saugkraft beider Röhren wird also der Wirkung des Luftstromes in dem Kamine zuzuschreiben sein, und es bleibt nur übrig, diese Differenz zu messen, um daraus die Geschwindigkeit des Luftstromes abzuleiten. Zu diesem Zwecke werden die beiden Röhren mit einer U-förmigen Glasröhre verbunden, welche Wasser oder eine andere Flüssigkeit enthält; das Wasser wird dann in dem einen Schenkel in einem der Saugungsdifferenz entsprechenden Grade emporsteigen; da die saugende Kraft des Schornsteins gleichmäßig auf beide Schenkel wirkt, so wird dieselbe eliminirt, und die Niveaudifferenz entspricht nur der verschiedenen Wirkung, welche der Luftstrom auf das gerade Rohrende, an dem er vorbeistreicht, und auf das gebogene, in welches er hineinbläst, ausübt. Da diese Wirkung mit der Geschwindigkeit des Luftstromes steigt und fällt, so kann man die letztere daraus ableiten. Wasser eignet sich zur Füllung der U-Röhre nur bei Luftströmen von größerer Geschwindigkeit als 1,5 m in der Secunde; darunter wird die Niveaudifferenz zu klein und ungenau und die Reibung an den Rohrwänden absorbirt einen zu großen Antheil derselben. Fletcher überwand die daraus entstehenden Schwierigkeiten folgendermaßen: Um die Reibung zu vermindern, wendete er zunächst, statt einer einfachen U-Röhre von etwa 1 cm Durchmesser, zwei Cylinder $a\,a_1$ von 10 cm Durchmesser an, welche am Boden durch eine kleine

Fig. 156.



Röhre *b* verbunden sind (Fig. 156). Indem nun die Oberfläche, auf welche der Druck ausgeübt wird, hundertfach, dagegen der Umfang, an welchem die Reibung stattfindet, nur zehnfach vergrößert wird, steigert sich auch die Empfindlichkeit um das Zehnfache. Um das Steigen und Fallen der Flüssigkeit genau beobachten zu können, dienen metallene Schwimmer *c c*, mit einer sehr feinen auf der Drehbank eingeritzten Horizontallinie, und der mit Nonius und sehr feiner Schraubenadjustirung versehene Maßstab *d* erlaubt den Niveauunterschied bis auf $^1/_{1000}$ Zoll

(= 0,025 mm) genau zu messen. Freilich ist dies bei Anwendung von Wasser nicht möglich, weil dessen Beweglichkeit zu gering ist, in Folge von Adhäsion an dem Glase; da aber diese bei Aether nur $^1/_{2000}$ so groß ist (nach Versuchen von Fletcher), so kann man durch Füllung mit dem letzteren jede beliebige Genauigkeit erreichen. Die Figur zeigt zugleich, wie die beiden Glasröhren e und f vermittelst des Korkes g in eine Oeffnung des Zugrohres k senkrecht zur Zugrichtung, aber die Biegung von f derselben gerade entgegenstehend eingesetzt, und durch Gummischläuche hi mit den Gefäßen aa_1 verbunden sind.

Es bleibt nun noch übrig, den Werth der Ablesungen zur Bestimmung der Luftgeschwindigkeiten festzustellen. So viel steht fest, nach dem Gesetze der Bewegung von Flüssigkeiten, daß die durch das Anemometer angezeigten Drucke sich wie die Quadrate der Luftgeschwindigkeiten verhalten und daß die Formel folgende Form haben wird:

$$v^2 = pc,$$

wo v die Geschwindigkeit der Luft in Fuß (Meter) per Secunde, p den Druck in Zoll (Millimeter), wie er durch das Anemometer angezeigt wird, c eine Constante bedeutet.

Um den Werth von c zu bestimmen, machte Fletcher etwa 100 Experimente in einem eisernen Canale von 0,35 m Durchmesser und 30 m Länge, dessen eines Ende offen, das andere mit einem hohen Fabrikschornsteine verbunden war und in dem man durch ein Register den Zug genau reguliren konnte. Am offenen Ende wurde durch Auftropfen von Schwefelsäure auf einen glühenden Ziegel in bestimmten Zeitintervallen eine weiße Wolke erzeugt, deren Ankunft am anderen Ende man durch zwei gegenüberstehende Löcher in dem Canal beobachten konnte; die dazwischen verfließende Zeit gab die Geschwindigkeit des Luftstromes an, während zu gleicher Zeit das Anemometer abgelesen wurde. Solche Versuche wurden durch Stellung des Registers bei Geschwindigkeiten, die von 0,3 bis 6 m per Secunde variirten, angestellt; durch die Formel

$$c = \frac{v^2}{p}$$

wurden die Werthe von c constatirt, und, wenn die nöthigen Correctionen für Temperatur und Barometerdruck angewendet wurden, mit der größten Genauigkeit übereinstimmend gefunden, nämlich im Durchschnitt = 25,31 für eine Temperatur von 60° F. (= 15,5° C.) und einen Barometerstand von 30 Zoll (= 762 mm); daher ist

$$v = \sqrt{p \times 25{,}31}.$$

Später fand jedoch Fletcher (Fifth Annual Report of the Inspector on the Alkali Act, 1863, p. 63 seq.) durch eine Anzahl daselbst im Detail angegebener Versuche in drei verschiedenen langen Canälen den Werth von $c = 28{,}50$ bei 60° F. und 29,92 Zoll Barometerdruck (die Versuche schwanken von 27,38 bis 29,21), während er zu gleicher Zeit eine Formel dafür auf mathematischem Wege ableitet,

indem er die saugende, also emporhebende Kraft in der Röhre gleich der directen Stoßkraft des Luftstromes auf die Oberfläche des anderen Schenkels setzt. Dann ist

$$v^2 w = g P,$$

wo v die Geschwindigkeit der Luft in Fuß per Secunde, g die Fallgeschwindigkeit $= 32{,}18$ Fuß per Secunde, w das Gewicht eines Cubikfußes Luft bei 60° F. und 29,92 Zoll Barometerdruck $= 0{,}076107$ Pfund, P den Druck in Pfund per Quadratfuß einer flachen Oberfläche bedeutet, welche im rechten Winkel zur Richtung des Luftstromes gehalten wird.

Wenn nun p die Höhe der in der Röhre emporgetriebenen Flüssigkeitssäule in Zollen, W das Gewicht von $^1/_{12}$ Cubikfuß dieser Flüssigkeit in Pfunden ist, so wird

$$P = p W$$

$$v^2 w = g p W$$

$$v = \sqrt{p \frac{g W}{w}}.$$

Wenn die Flüssigkeit Wasser ist, so ist

$$W = 5{,}20833 \text{ und } v = \sqrt{p \times 46{,}92}$$

oder

$$p = \frac{v^2}{0{,}2202}.$$

Wenn dagegen Aether vom specifischen Gewicht 0,740 angewendet und das Instrument so benutzt wird, daß die Ablesung die doppelte Höhe der wirklich getragenen Flüssigkeitssäule angiebt (da ja die Höhe e den Gegendruck des Luftstromes auf das Gefäß a_1 überträgt), so wird

$$v = \sqrt{\frac{p}{2} \frac{g W}{w}} = \sqrt{p \times 28{,}55}.$$

Wie man sieht, stimmt dieses mit dem Durchschnitt der Beobachtungsresultate so nahe überein, daß die Richtigkeit der Annahmen, auf welchen die Formel beruht, mit Sicherheit erwiesen wird. Ferner leitet Fletcher noch folgende Correctionsformeln für eine von 60° F. abweichende Temperatur ab (t = Grade F.):

$$v = \sqrt{p \frac{519}{459 + t} \times 28{,}55}$$

und für einen anderen Barometerdruck als 29,92, h (in engl. Zoll)

$$v'' = \sqrt{p \frac{29{,}92}{h} 28{,}55},$$

oder wenn man umgekehrt die Geschwindigkeit in Fuß bei 29,92 Zoll = 760 mm Druck ermitteln will:

$$v = \sqrt{p \frac{h}{29{,}92} \times 28{,}55}.$$

Combinirt für Reduction auf Normaltemperatur (60° F. = 15,5° C.) und Druck (29,92 Zoll = 760 mm)

$$v = \sqrt{p \frac{h}{29,92} \times \frac{519}{459 + t} \times 28,55.}$$

Gewöhnlich wird man aber die Zuggeschwindigkeit bei dem gerade herrschenden Barometerdruck wissen wollen und die Formel wird dann:

$$v = \sqrt{p \frac{29,92}{h} \times \frac{519}{459 + t} \times 28,55.}$$

Die auf Seite 316 ff. folgende Tabelle für die verschiedenen Ablesungen des Anemometers entsprechenden Geschwindigkeiten ist nach der Formel

$$v = \sqrt{p \times 28,55}$$

berechnet, und eine andere Tabelle zur Correctur für die Variationen in der Temperatur des Gasstromes hinzugefügt. Die Correctionen für kleine Variationen im Barometerdruck sind meist nicht erheblich, können aber nach den obigen Formeln:

$$v'' = \sqrt{p \frac{29,92}{h} \times 28,55,}$$

oder

$$v = \sqrt{p \frac{h}{29,92} \times 28,55}$$

gemacht werden. Wenn man den Druck in Millimetern abliest, so substituirt man für 29,92 überall die Zahl 760.

Eine Correction für die verschiedene Ausdehnung des Aethers im Instrumente selbst ist meist nicht nöthig, da dieses nur der gewöhnlichen Temperatur ausgesetzt ist; sie beträgt für je 10° F. (= 5,55° C.) Abweichung von 60° F. = 15,55° C. nur etwa 1 Proc. der Geschwindigkeiten, welche die Tabelle angiebt; bei niedrigerer Temperatur als 60° F. mehr, bei höherer weniger.

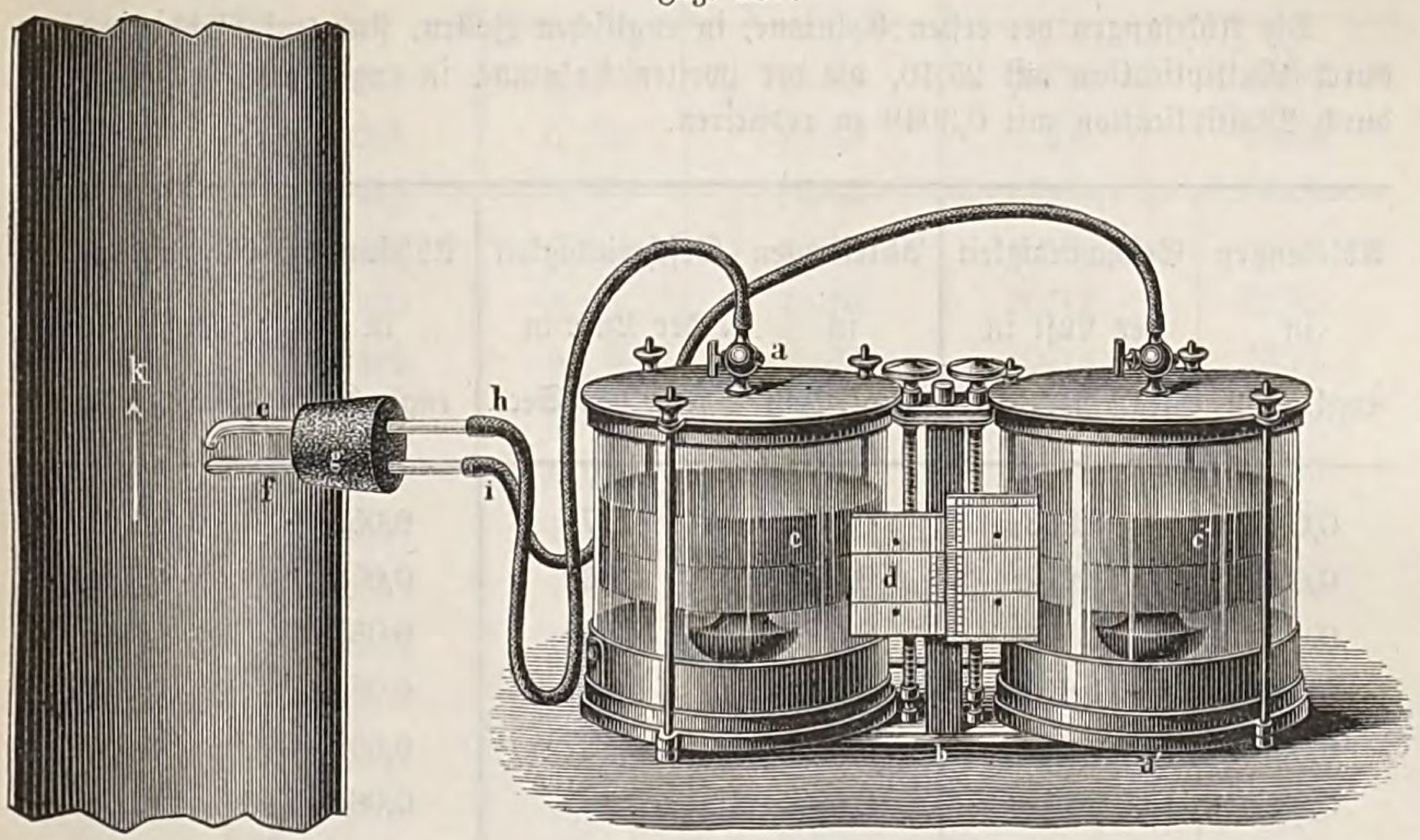
Um die Ablesung genauer zu machen, liest man erst die Höhe in einem beliebigen Schenkel des Instrumentes ab, kehrt dann den Strom um, indem man das Rohr e mit a und f mit a_1 (Fig. 157) in Verbindung setzt, liest wieder ab und erfährt so das Doppelte des Druckunterschiedes, welchen die Saugung bei f hervorgerufen hat. Die so gefundene Zahl wird auf der Tabelle I abgelesen, und nach der Tabelle II für die Temperatur corrigirt. Wenn z. B. die erste Ablesung 1,039, die zweite, nach Umkehrung des Stromes, 0,861 war, so ist die Differenz 0,178. Nach Tabelle I ist die entsprechende Stromgeschwindigkeit 12,05 Fuß per Secunde, jedoch nur, wenn die Temperatur des Luftstromes 60° F. war; ist sie z. B. 520° F., so muß man nach Tabelle II mit 0,7280 multipliciren, und erhält also 12,05 × 0,7280 = 8,772 als wahre Geschwindigkeit.

Dieses Instrument wird nicht durch Ruß, Hitze und corrosive Dämpfe beeinflußt; man kann es in einiger Entfernung von dem zu probirenden Kaminrohre aufstellen, wenn man längere Gummischläuche anwendet, und man kann es natür-

lich sowohl für saugende Ströme als für pressende (Ventilatoren u. s. w.) und als Windmesser selbst anwenden.

Wie jedes Anemometer zeigt freilich auch das Fletcher'sche nur den Druck an der Stelle, wo sich sein empfangender Theil gerade befindet, und man muß mit

Fig. 157.



Rücksicht darauf die Röhren *e* und *f* so weit einführen, daß sie auf etwa ein Sechstel des Durchmessers in das Rohr reichen, an welcher Stelle eine der mittleren fast gleiche Geschwindigkeit in demselben herrschen soll; doch ist gerade dieser Punkt noch sehr zweifelhaft, und es ist bis jetzt kein Mittel bekannt, die absoluten Gasmengen, welche durch einen Canal von irgend erheblicherem Querschnitte streichen, mit Sicherheit zu messen.

Tabelle zur Berechnung der Luftgeschwindigkeit

mit dem Aether-Manometer nach der Formel $v = \sqrt{p} \times 28{,}55$.

Temperatur 60° F. = 15,55° C. Barometer 760 mm.

Die Ablesungen der ersten Columne, in englischen Zollen, sind auf Millimeter durch Multiplication mit 25,40, die der zweiten Columne, in engl. Fuß, auf Meter durch Multiplication mit 0,3048 zu reduciren.

Ablesungen in engl. Zoll	Geschwindigkeit der Luft in Fuß per Sec.	Ablesungen in engl. Zoll	Geschwindigkeit der Luft in Fuß per Sec.	Ablesungen in engl. Zoll	Geschwindigkeit der Luft in Fuß per Sec.
0,001	0,903	0,028	4,777	0,055	6,695
0,002	1,277	0,029	4,862	0,056	6,756
0,003	1,564	0,030	4,945	0,057	6,816
0,004	1,806	0,031	5,027	0,058	6,876
0,005	2,019	0,032	5,107	0,059	6,935
0,006	2,212	0,033	5,187	0,060	6,993
0,007	2,389	0,034	5,265	0,061	7,051
0,008	2,554	0,035	5,342	0,062	7,109
0,009	2,709	0,036	5,418	0,063	7,166
0,010	2,855	0,037	5,492	0,064	7,223
0,011	2,994	0,038	5,565	0,065	7,279
0,012	3,127	0,039	5,638	0,066	7,335
0,013	3,255	0,040	5,710	0,067	7,390
0,014	3,378	0,041	5,781	0,068	7,445
0,015	3,497	0,042	5,851	0,069	7,500
0,016	3,612	0,043	5,921	0,070	7,554
0,017	3,723	0,044	5,989	0,071	7,608
0,018	3,830	0,045	6,056	0,072	7,661
0,019	3,935	0,046	6,123	0,073	7,713
0,020	4,038	0,047	6,189	0,074	7,766
0,021	4,137	0,048	6,255	0,075	7,819
0,022	4,235	0,049	6,320	0,076	7,871
0,023	4,330	0,050	6,384	0,077	7,922
0,024	4,423	0,051	6,448	0,078	7,974
0,025	4,514	0,052	6,510	0,079	8,025
0,026	4,604	0,053	6,572	0,080	8,075
0,027	4,691	0,054	6,634	0,081	8,125

Ablesungen in engl. Zoll	Geschwindigkeit der Luft in Fuß per Sec.	Ablesungen in engl. Zoll	Geschwindigkeit der Luft in Fuß per Sec.	Ablesungen in engl. Zoll	Geschwindigkeit der Luft in Fuß per Sec.
0,082	8,175	0,134	10,45	0,204	12,90
0,083	8,225	0,136	10,53	0,206	12,96
0,084	8,275	0,138	10,60	0,208	13,02
0,085	8,324	0,140	10,68	0,210	13,08
0,086	8,373	0,142	10,76	0,212	13,15
0,087	8,421	0,144	10,83	0,214	13,21
0,088	8,469	0,146	10,91	0,216	13,27
0,089	8,517	0,148	10,98	0,218	13,33
0,090	8,565	0,150	11,06	0,220	13,39
0,091	8,613	0,152	11,13	0,222	13,45
0,092	8,660	0,154	11,20	0,224	13,51
0,093	8,707	0,156	11,27	0,226	13,57
0,094	8,754	0,158	11,34	0,228	13,63
0,095	8,800	0,160	11,42	0,230	13,70
0,096	8,846	0,162	11,49	0,232	13,76
0,097	8,892	0,164	11,56	0,234	13,82
0,098	8,938	0,166	11,63	0,236	13,88
0,099	8,983	0,168	11,70	0,238	13,94
0,100	9,028	0,170	11,77	0,240	13,99
0,102	9,118	0,172	11,84	0,242	14,05
0,104	9,207	0,174	11,91	0,244	14,11
0,106	9,295	0,176	11,98	0,246	14,17
0,108	9,383	0,178	12,05	0,248	14,23
0,110	9,469	0,180	12,11	0,250	14,28
0,112	9,554	0,182	12,18	0,252	14,34
0,114	9,639	0,184	12,25	0,254	14,40
0,116	9,724	0,186	12,31	0,256	14,45
0,118	9,808	0,188	12,38	0,258	14,50
0,120	9,891	0,190	12,45	0,260	14,56
0,122	9,972	0,192	12,51	0,262	14,62
0,124	10,053	0,194	12,57	0,264	14,68
0,126	10,13	0,196	12,64	0,266	14,74
0,128	10,21	0,198	12,71	0,268	14,79
0,130	10,29	0,200	12,77	0,270	14,84
0,132	10,37	0,202	12,83	0,272	14,90

Ablesungen in engl. Zoll	Geschwindigkeit der Luft in Fuß per Sec.	Ablesungen in engl. Zoll	Geschwindigkeit der Luft in Fuß per Sec.	Ablesungen in engl. Zoll	Geschwindigkeit der Luft in Fuß per Sec.
0,274	14,96	0,344	16,75	0,414	18,38
0,276	15,01	0,346	16,80	0,416	18,42
0,278	15,06	0,348	16,85	0,418	18,46
0,280	15,11	0,350	16,89	0,420	18,50
0,282	15,17	0,352	16,94	0,422	18,55
0,284	15,23	0,354	16,99	0,424	18,60
0,286	15,28	0,356	17,04	0,426	18,64
0,288	15,33	0,358	17,09	0,428	18,68
0,290	15,38	0,360	17,13	0,430	18,72
0,292	15,44	0,362	17,18	0,432	18,77
0,294	15,49	0,364	17,23	0,434	18,82
0,296	15,54	0,366	17,28	0,436	18,86
0,298	15,59	0,368	17,33	0,438	18,90
0,300	15,64	0,370	17,37	0,440	18,94
0,302	15,70	0,372	17,42	0,442	18,99
0,304	15,75	0,374	17,47	0,444	19,03
0,306	15,80	0,376	17,52	0,446	19,07
0,308	15,85	0,378	17,56	0,448	19,11
0,310	15,90	0,380	17,60	0,450	19,15
0,312	15,95	0,382	17,65	0,452	19,20
0,314	16,00	0,384	17,70	0,454	19,24
0,316	16,05	0,386	17,75	0,456	19,28
0,318	16,10	0,388	17,79	0,458	19,32
0,320	16,15	0,390	17,83	0,460	19,36
0,322	16,20	0,392	17,88	0,462	19,41
0,324	16,25	0,394	17,93	0,464	19,45
0,326	16,30	0,396	17,98	0,466	19,49
0,328	16,35	0,398	18,02	0,468	19,53
0,330	16,40	0,400	18,06	0,470	19,57
0,332	16,45	0,402	18,11	0,472	19,62
0,334	16,50	0,404	18,16	0,474	19,66
0,336	16,55	0,406	18,20	0,476	19,70
0,338	16,60	0,408	18,24	0,478	19,74
0,340	16,65	0,410	18,28	0,480	19,78
0,342	16,70	0,412	18,33	0,482	19,82

Ablesungen in engl. Zoll.	Geschwindigkeit der Luft in Fuß per Sec.	Ablesungen in engl. Zoll	Geschwindigkeit der Luft in Fuß per Sec.	Ablesungen in engl. Zoll	Geschwindigkeit der Luft in Fuß per Sec.
0,484	19,86	0,550	21,17	0,680	23,55
0,486	19,90	0,560	21,37	0,690	23,72
0,488	19,94	0,570	21,56	0,700	23,89
0,490	19,98	0,580	21,75	0,750	24,73
0,492	20,02	0,590	21,94	0,800	25,54
0,494	20,06	0,600	22,12	0,850	26,32
0,496	20,10	0,610	22,30	0,900	27,08
0,498	20,14	0,620	22,48	0,950	27,83
0,500	20,18	0,630	22,66	1,000	28,55
0,510	20,38	0,640	22,84	1,250	31,93
0,520	20,58	0,650	23,02	1,500	34,97
0,530	20,78	0,660	23,20	1,750	37,77
0,540	20,98	0,670	23,38	2,000	40,37

Tabelle der Werthe von $\sqrt{\frac{519}{459+t}}$ für Werthe von t von 0 bis 1000 zur Temperaturcorrection.

t sind die Grade nach Fahrenheit, zurückzuführen auf Grade C. nach der Formel:

$$t_1 = \frac{(t - 32)\,4}{9}.$$

t Grade F.	$\sqrt{\frac{519}{459+t}}$	t Grade F.	$\sqrt{\frac{519}{459+t}}$	t Grade F.	$\sqrt{\frac{519}{459+t}}$
0	1,0634	35	1,0250	70	0,9905
5	1,0577	40	1,0198	75	0,9858
10	1,0520	45	1,0148	80	0,9812
15	1,0464	50	1,0098	85	0,9767
20	1,0409	55	1,0049	90	0,9723
25	1,0355	60	1,0000	95	0,9679
30	1,0302	65	0,9952	100	0,9636

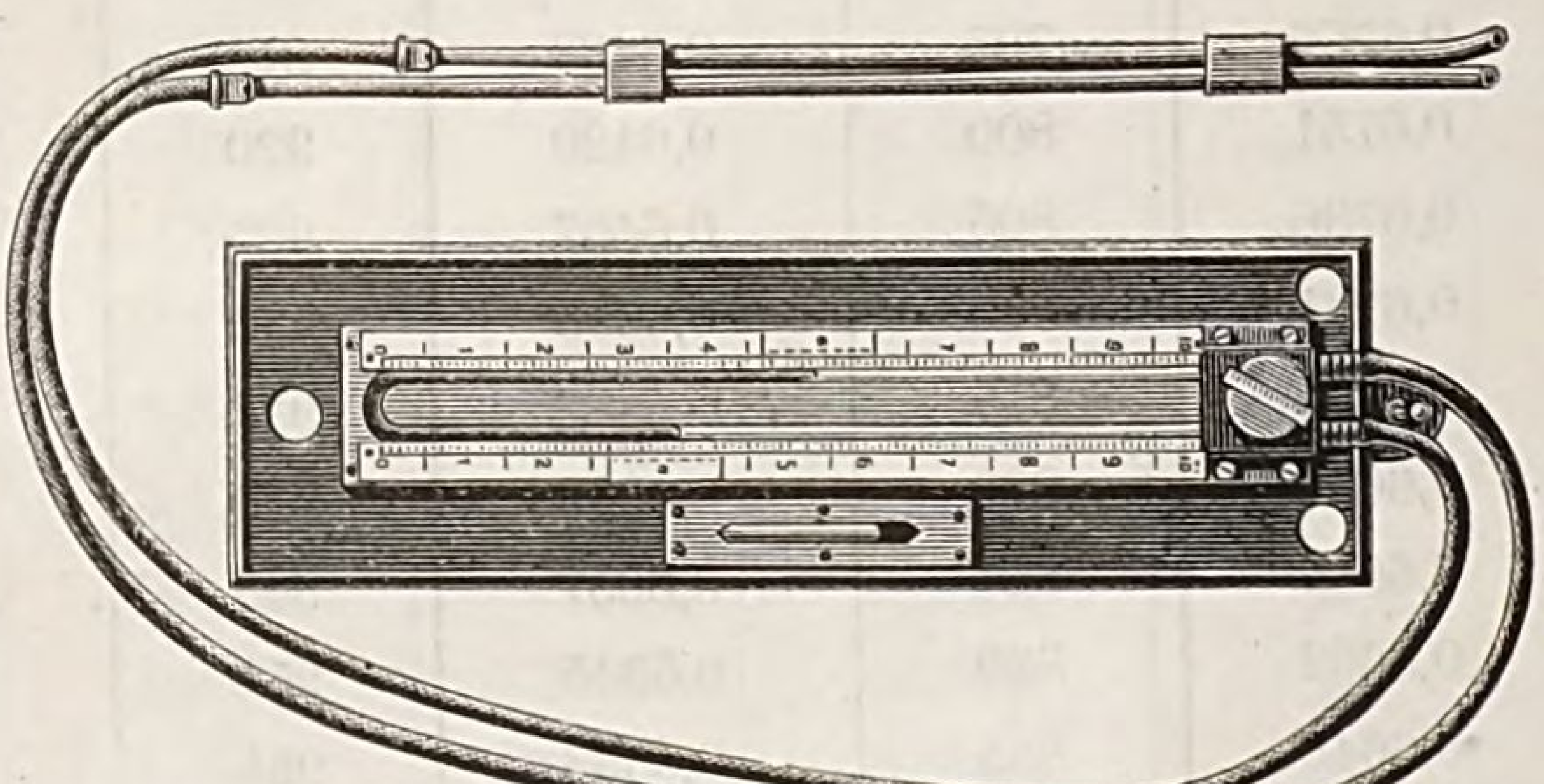
t Grade F.	$\sqrt{\frac{519}{459+t}}$	t Grade F.	$\sqrt{\frac{519}{459+t}}$	t Grade F.	$\sqrt{\frac{519}{459+t}}$
105	0,9593	285	0,8352	465	0,7494
110	0,9551	290	0,8324	470	0,7474
115	0,9509	295	0,8296	475	0,7454
120	0,9468	300	0,8269	480	0,7434
125	0,9428	305	0,8242	485	0,7414
130	0,9388	310	0,8215	490	0,7394
135	0,9348	315	0,8189	495	0,7375
140	0,9309	320	0,8163	500	0,7356
145	0,9270	325	0,8137	505	0,7337
150	0,9232	330	0,8111	510	0,7318
155	0,9194	335	0,8085	515	0,7299
160	0,9156	340	0,8060	520	0,7280
165	0,9119	345	0,8035	525	0,7261
170	0,9083	350	0,8010	530	0,7243
175	0,9047	355	0,7985	535	0,7225
180	0,9012	360	0,7960	540	0,7207
185	0,8977	365	0,7936	545	0,7189
190	0,8943	370	0,7912	550	0,7171
195	0,8909	375	0,7888	555	0,7153
200	0,8875	380	0,7865	560	0,7137
205	0,8841	385	0,7842	565	0,7119
210	0,8808	390	0,7819	570	0,7102
215	0,8775	395	0,7786	575	0,7085
220	0,8743	400	0,7763	580	0,7068
225	0,8711	405	0,7741	585	0,7051
230	0,8680	410	0,7729	590	0,7034
235	0,8649	415	0,7707	595	0,7017
240	0,8618	420	0,7685	600	0,7000
245	0,8587	425	0,7663	605	0,6983
250	0,8557	430	0,7641	610	0,6967
255	0,8527	435	0,7619	615	0,6951
260	0,8497	440	0,7598	620	0,6935
265	0,8467	445	0,7577	625	0,6919
270	0,8438	450	0,7556	630	0,6903
275	0,8409	455	0,7535	635	0,6887
280	0,8380	460	0,7514	640	0,6871

t Grade F.	$\sqrt{\frac{519}{459+t}}$	t Grade F.	$\sqrt{\frac{519}{459+t}}$	t Grade F.	$\sqrt{\frac{519}{459+t}}$
645	0,6856	765	0,6511	885	0,6214
650	0,6841	770	0,6498	890	0,6203
655	0,6826	775	0,6485	895	0,6192
660	0,6811	780	0,6472	900	0,6181
665	0,6796	785	0,6459	905	0,6169
670	0,6781	790	0,6446	910	0,6158
675	0,6766	795	0,6433	915	0,6147
680	0,6751	800	0,6420	920	0,6136
685	0,6736	805	0,6407	925	0,6125
690	0,6721	810	0,6395	930	0,6114
695	0,6706	815	0,6382	935	0,6103
700	0,6691	820	0,6369	940	0,6092
705	0,6676	825	0,6357	945	0,6081
710	0,6662	830	0,6345	950	0,6070
715	0,6648	835	0,6333	955	0,6059
720	0,6634	840	0,6321	960	0,6048
725	0,6620	845	0,6309	965	0,6037
730	0,6606	850	0,6297	970	0,6026
735	0,6592	855	0,6285	975	0,6015
740	0,6578	860	0,6273	980	0,6004
745	0,6565	865	0,6261	985	0,5994
750	0,6552	870	0,6249	990	0,5984
755	0,6538	875	0,9237	995	0,5974
760	0,6524	880	0,6225	1000	0,5964

Fletcher's Instrument ist nun von Swan in folgender Art verbessert worden (a. a. O.). Statt der weiten Cylinder nimmt er eine U-Röhre von nur 3 mm Durchmesser, ebenfalls in der Biegung bedeutend verengert, um die Oscillationen zu verringern. Die Röhre ist 25 cm lang, und in einer Neigung von 1 : 10 gelegt; jeder Schenkel hat eine Scala und Nonius, der letztere zum Theil von Glas und zu gleicher Zeit die Scala und die Röhre überdeckend, so daß man mit Leichtigkeit bis auf $^1/_{100}$ Zoll (= $^1/_4$ mm) ablesen kann. Die Enden der Röhre stehen in Verbindung mit einem Zweiweghahn, so daß man die Umkehrung ihrer Verbindung mit den im Zugcanal befindlichen Röhren ohne Lösung irgend einer Verbindung bewirken kann. Fig. 158 wird dies näher erläutern, wo jedoch das Instrument von oben gesehen abgebildet ist, so daß die Neigung der Röhre gegen die Verticale nicht daran zu erkennen ist. Es steht auf einem mit Stell-

schrauben und Wasserwaage versehenen Gestelle. Im Uebrigen wird das Instrument genau wie das Fletcher'sche angewendet; durch die Neigung von 1 : 10 nimmt aber die Aethersäule den zehnfachen Raum in der Röhre ein, als ihrer Höhe entspricht, und die Ablesung auf $^1/_{100}$ Zoll, welche mit größter Leichtigkeit gemacht werden kann, giebt dasselbe Resultat wie diejenige auf $^1/_{1000}$ Zoll in dem Fletcher'schen Instrumente, welche sehr mühsam und zeitraubend ist. Zwar hatte Fletcher wegen der größeren Reibung sich gegen enge Röhren erklärt; aber bei Anwendung von Aether ist die Reibung auch für engere Röhren ganz und gar zu vernachlässigen, wie Swan auch bei Wasser gefunden hat. Neuerdings ist Fetcher selbst von seinen weiten Cylindern mit Schwimmer auf gewöhnliche U-Röhren zurück gekommen. Das Swan'sche Anemometer muß immer genau

Fig. 158.



horizontal seiner Längsrichtung nach aufgestellt werden; dagegen kann man es sich ersparen, auch querüber genau zu nivelliren, wenn man einmal die Ablesung in einem Schenkel macht, dann durch den Zweiweghahn den Strom umkehrt, wieder in demselben Schenkel abliest und die kleinere Höhe von der größeren abzieht; dadurch erfährt man, wie bei Fletcher's Instrument die gewünschte Differenz, ohne in beiden Schenkeln ablesen zu müssen, was absolute Horizontalstellung auch querüber erfordern würde. Man erfährt die Zuggeschwindigkeit bei Swan's Instrument ebenfalls aus Fletcher's Tabelle, indem man nur die Ablesungen durch 10 dividirt.

Andere Zugmesser sind z. B. der von Kretz (Dingl. Journ. CXC, 16), von Ramsbottom (ebenda CLXXX, 334), von Scheurer-Kestner (ebenda CCVI, 448 und CCXXII, 427); keiner derselben scheint an Empfindlichkeit mit dem Fletcher'schen wetteifern zu können und kann auf sie nur verwiesen werden. Das recht sinnreiche Anemometer von Hurter (Dingl. Journ. CCXXIX, 160) eignet sich nur für den Laboratoriumsgebrauch.

Neuntes Capitel.

Der Betrieb der Bleikammern.

Um ein Kammersystem in Betrieb zu setzen, muß zunächst der Boden der Kammern mit Flüssigkeit bedeckt sein. Unbedingt nothwendig ist dieses bei allen den Kammern, bei welchen die Seitenwände nicht mit dem Boden verlöthet sind, sondern in dessen Aufstand lose hineinhängen, da hier ein hydraulischer Verschluß erforderlich ist, um die Gase innerhalb der Kammer zurückzuhalten. Man braucht aber nur so viel Flüssigkeit, daß die Seitenwände eben eintauchen; denn da beim Warmwerden der Kammer sie sich doch ausdehnen, und da zweitens die Flüssigkeit am Boden durch Condensation fortwährend zunimmt, so wird der hydraulische Verschluß immer besser. Freilich wird man, aus später zu entwickelnden Gründen, es vorziehen, schon von vorn herein die Säureschicht am Boden so tief zu machen, als es die zur Disposition stehende Säure erlauben will. Nur im alleräußersten Nothfalle sollte man Wasser zum Verschluß des Kammerbodens nehmen, und lieber mit ziemlichen Kosten Säure von anderen Fabriken ankaufen, um nur dieses zu vermeiden. Das Richtige, wenn man es thun kann, ist es, die Bodensäure gleich von vorn herein etwa 45° B. stark zu nehmen. Kann man dieses nicht, so muß man wenigstens dieser Stärke so nahe zu kommen suchen, wie möglich. Der Grund, warum man es so sehr scheut, einen Kammerproceß mit Wasser oder sehr schwacher Säure anzufangen ist der, daß in diesem Falle die dampfförmig in die Kammer tretende Salpetersäure sich in der Bodenflüssigkeit auflöst und nun das Blei rasch angreift. Ja selbst wenn alle Salpetersäure schon durch schweflige Säure zersetzt wäre, so würde sich aus der Untersalpetersäure in Berührung mit dem Wasser wieder Salpetersäure neben salpetriger Säure regeneriren und auf das Blei wirken.

Ganz abgesehen von der Wirkung auf das Blei führt ein Beginnen des Kammerprocesses mit Wasser statt Säure dahin, daß man anfangs große Verluste erleidet, weil der Schwefelsäurebildungsproceß nur dann gut von statten geht, wenn am Boden der Kammer sich eine reichliche Quantität von ziemlich starker Säure befindet, was später noch näher besprochen werden soll. Eher als daß man eine Kammer mit Wasser beginnt, ist es noch besser, im Falle ihre Seiten an den Boden angelöthet sind, sie ohne alle Flüssigkeit in Gang zu setzen, obwohl man sonst ca. 10 cm Säure auf dem Boden auch solcher geschlossener Kammern vorzieht.

Angenommen, man habe die Kammer mit Säure wie oben angegeben beschickt, und die Schwefelöfen, resp. Kiesbrenner soweit angewärmt, daß sie ihrerseits

mit Schwefel oder Pyrit beschickt werden können, so stellt man die Verbindung zwischen ihnen und den Kammern her und läßt die Röstgase in die letzteren eintreten. Man giebt natürlich hinreichenden Zug, und man läßt auch sofort Salpetersäure zutreten; dagegen giebt man anfangs keinen Wasserdampf, um die Bodensäure nicht zu verdünnen. Die Salpetersäure wird natürlich in derselben Weise wie im späteren Processe zugeführt, also entweder in gasförmiger oder flüssiger Form, und zwar giebt man davon anfänglich sehr viel mehr, drei oder viermal mehr, als man später nöthig hat, da man ja in den Kammern erst einen Vorrath von Salpetergas anhäufen muß, welcher später nur erneuert zu werden braucht in dem Maße wie Verluste eintreten. Man kann dabei die flüssige Salpetersäure viel schneller als die gasförmige einführen, da man bei der letzteren an das Quantum gebunden ist, welches durch die Hitze der Röstgase in dem Salpeterofen verdampft werden kann; aber man darf die Schnelligkeit der Einführung auch bei der flüssigen Salpetersäure nicht übertreiben, weil man sonst dieselbe auf den Cascaden 2c. nicht vergasen kann und sie noch flüssig am Boden anlangt. Man wird mit etwa 12 bis 15 Theilen Salpeter (oder entsprechend Salpetersäure) auf 100 Schwefel anfangen, und dies fortsetzen, bis man in der letzten Kammer deutliche Gelbfärbung bemerkt; dann geht man allmälig herunter, bis man bei der richtigen Quantität ankommt.

Mac Culloch berichtet (Chem. News XXVII, p. 136), daß er seine Kammern in der Art in Gang setzt, daß er Dampf und Salpetergase aus der Kochtrommel (siehe später) fünf oder sechs Stunden einleite, ehe er die Gase aus den Kiesbrennern zulasse, und daß dann sofort die Kammer anfange gut zu arbeiten und einmal schon in 12 Stunden Säure von 1,65 an den Tropfröhren gezeigt habe. Das mag wohl so sein, aber Mac Culloch hat, um etwas Zeit und vielleicht auch etwas Salpeter zu sparen, der Dauer seiner neuen Kammern gewiß von vornherein einen großen Stoß gegeben, indem er ihnen fünf oder sechs Stunden nur Dampf und Salpetergas gab, wobei eine Menge Salpetersäure sich condensiren mußte, und was er ferner an den Tropfröhren gewinnt, das verliert er wieder durch die vorgängige Verdünnung der Bodensäure. Sein Verfahren wird denn auch von seinen Collegen durchaus nicht gebilligt.

Sobald man durch die Tropfröhren oder Probestöpsel sich davon überzeugt, daß sich schon Schwefelsäure in der Kammer bildet, giebt man Wasserdampf (gewöhnlich am zweiten Tage), aber anfangs mit ganz besonderer Vorsicht. Dann sind alle Factoren der Schwefelsäurebildung im Gange und es gelten nun alle die Regeln, wie für den gewöhnlichen Betrieb. Wenn alles in Ordnung ist, und man reichlich Salpeter aufwendet (der bei Anwendung eines Gay-Lussac-Thurmes gar nicht verloren geht), so kann eine Kammer schon am vierten, selbst am dritten Tage nach ihrer Ingangsetzung in ganz regelmäßigem Gange sein.

Das Ziel eines regelmäßigen Kammerganges ist selbstredend folgendes: aus der gegebenen Menge Schwefel (Pyrit 2c.) die größtmögliche Menge Schwefelsäure zu erzeugen, und zwar mit dem kleinstmöglichen Aufwande an Salpeter. Man kann auch gleich hinzusetzen, als weniger maßgebend aber immerhin wichtig: Die Kammersäure schon an sich so stark zu machen, als es mit den ersten beiden angeführten Bedingungen, und mit Schonung der Bleikammern vereinbar ist. Um

nun obiges Ziel zu erreichen, muß die Aufmerksamkeit des Betriebsführers auf eine große Anzahl von Punkten gerichtet sein. Einige davon sind schon früher ausführlich besprochen worden und sollen hier nur noch erwähnt werden; die anderen bedürfen ausführlicherer Besprechung.

Vollständiges Verbrennen des schwefelhaltigen Materials. Bei Roh-Schwefel ist dies fast selbstredend; bei Pyrit ist es um so schwieriger. Siehe darüber oben S. 153 ff.

Richtige Zusammensetzung der Röstgase. Auch darüber ist oben im 7. Capitel das nöthige gesagt worden, und soll nur dieses hier wiederholt werden, daß, bei Schwefel oder gutem Pyrit, die richtige Zusammensetzung der Röstgase so gut wie ganz von richtiger Regulirung des Zuges abhängig ist; auf S. 214 ist dieses näher erörtert worden. Es ist auf S. 157 ff. schon erwähnt, wie man, abgesehen von der chemischen Analyse der Röstgase, schon aus praktischen Anzeichen in den Brennern beurtheilen kann, ob der Zug gerade richtig ist. Aber auch bei den Kammern selbst muß man darauf achten, und kann sich durch Oeffnen der Deckel-Mannlöcher oder der Thonstöpsel, S. 280, stets davon überzeugen, wie es in ihnen mit dem Zuge steht; noch besser natürlich durch Manometer (S. 280 u. 310). Im allgemeinen kann man folgende Regeln aufstellen:

Bei einem Dreikammersysteme soll in der ersten Kammer Pressung nach außen herrschen, also das Gas beim Oeffnen eines Stöpsels ꝛc. mit Gewalt herausströmen. In der mittleren Kammer sollen die Gase mit der äußeren Luft ziemlich im Gleichgewicht stehen; doch soll immer noch eher etwas Druck nach außen stattfinden, keinesfalls Saugung nach innen. In der letzten Kammer endlich darf schon eine, aber nur ganz schwache, Saugung nach innen stattfinden, und erst hinter derselben, in dem Abzugsrohre, aber vor dem Zug-Regulator, muß die Saugung schon ganz deutlich sein. Knapp braucht den treffenden Vergleich, daß das Kammersystem einem von einem Fluß durchströmten See gleicht; die Geschwindigkeit der Strömung, wie sie an der Mündung herrscht, verliert sich im Innern des weiten Beckens bis zum nicht mehr Wahrnehmbaren, tritt aber beim Ausfluß in dem engen Abzugsrohre wieder in der ursprünglichen Stärke auf. Nach Payen's Précis de chim. industr. 1877, I, 318 beträgt die Geschwindigkeit der Gase in der Kammer nur 0,20 bis 0,25 m pro Minute.

Im allgemeinen kann man behaupten: der Zug in dem Systeme muß genügend sein, um richtigen Gang der Oefen und richtige Zusammensetzung der Gase zu erlangen, aber nicht höher. In England beurtheilt man dies fast überall nur nach praktischen Anzeichen, in Deutschland dagegen ebenso allgemein an der Hand der Gas-Analyse, und man kann deshalb das oben Gesagte in die viel präcisere Formel fassen: man arbeitet mit so viel Zug, daß man sich in den Röstgasen von Schwefel einem Gehalte von 11 Procent, in denen vom Pyrit einem solchen von $8^1/_2$ Procent schweflige Säure soweit annähert, als es die Verhältnisse gestatten, und daß man in den am Ende des Systemes entweichenden Gasen noch mindestens fünf, besser aber sechs Procent Sauerstoff vorfindet.

Zu viel Luftzug verursacht: bei Schwefel Sublimation desselben, bei Pyrit ebenfalls zu heftigen Verbrennungsproceß, und damit Schlackenbildung; bei sehr hohem Grade aber Abkühlung durch den inerten Luftüberschuß; ferner arme

Röstgase, schlechte Verwerthung des Kammerraumes, Einsaugen von Luft durch alle Ritzen in die Kammern, Wegführen von unverwertheter schwefliger Säure und von Stickstoffverbindungen.

Zu wenig Luftzug verursacht bei Pyrit Heißwerden der Oefen, Schlacken oder Sauen, unvollständiges Abbrennen der Kiese, damit auch wieder arme Röstgase; Ausblasen der Oefen, Röhren und Kammern aus allen Ritzen, namentlich aber wenn irgend welche Arbeitsthür geöffnet wird; ungenügende Oxydation der schwefligen Säure in der Kammer; Entweichen von Stickoxydgas, weil der Sauerstoff zur Bildung absorbirbarer Stickstoffverbindungen fehlt.

Beide geben als Folge obiger Erscheinungen: schlechtes Ausbringen an Schwefelsäure, großen Verbrauch von Salpeter, Entweichen von schwefliger Säure in die Luft. Daß also die genaueste Regulirung des Zuges von ganz eminenter Wichtigkeit ist, bedarf keines weiteren Beweises.

Bei armen Erzen und solchen, deren Schwefelgehalt nicht leicht auszutreiben ist; ferner auch bei solchen Constructionen von Kiesöfen, welche eine Menge von falscher Luft einströmen lassen (z. B. die alten belgischen), gelangt immer zu viel Luft in die Kammern, und wie sehr das Ausbringen darunter leidet, zeigt für den ersten Fall die Angabe von Knocke (Wagner's Jahresb. V, 1859, 148), wonach zu Oker aus 50 procentigem Kies nur nicht ganz 100 (statt 300) 66 grädige Schwefelsäure auf 100 Schwefel erhalten wurden, mit einem Aufwand von 14,4 Theilen Salpeter für 300 Schwefelsäure; für den zweiten Fall die von der belgischen Untersuchungs-Commission gefundenen Ausbringen in den vier dortigen Fabriken von 242, 237, 259 und 238 Theilen Monohydrats statt 306; freilich war in den Austrittsgasen 0,38 bis 1,26 Procent schweflige Säure nachzuweisen und sie enthielten von 11,7 bis 17,4, im Durchschnitt 15,3 Procent freien Sauerstoff.

Die Regulirung des Wasserdampfes in den Kammern gehört gleichfalls zu den allerwichtigsten Theilen ihres Betriebes, und sollte von dem Betriebsführer immer selbst in die Hand genommen werden, zumal da, wenn man sich einigermaßen auf gleichbleibenden Druck im Dampfkessel verlassen darf (viel besser ist natürlich ein Registrir-Manometer, s. S. 300), ein zwei- bis dreimaliges Nachsehen täglich in dieser Beziehung meistens genügend ist. Der Indicator für die Zulassung von Wasserdampf ist die Stärke der Säure, welche sich aus den Säuretischen in die Tropfen-Sammler außen ergießt (S. 278) und diejenige der Bodensäure, welche man an dem Punkte entnimmt, wo sie am stärksten ist, nämlich gegenüber von dem Einfluß der Säure aus der nächsten Kammer. Diese beiden sind nie identisch; die Tropfsäure*) ist immer um einige Grade stärker als die Bodensäure, steht aber in einem ziemlich gleichbleibenden Verhältniß zu derselben. Man soll den Dampf so reguliren, daß die Bodensäure in der ersten Kammer nicht über 55° B. zeigt; 56° ist schon zu viel; unter 54° braucht man nicht zu gehen, obwohl es in den continentalen Fabriken früher allgemein gebräuchlich war

*) Es ist im Folgenden, wenn von „Tropfsäure" die Rede ist, immer die Säure von freistehenden, nicht an die Wand der Kammer angelötheten Säuretischen zu verstehen (vergl. S. 279).

und noch namentlich in den deutschen Fabriken jetzt vielfach gebräuchlich ist, die Säure in der „großen Kammer“ nicht über 50° bis höchstens 52° B. gehen zu lassen. Der „großen Kammer“ entspricht aber die erste Kammer des englischen Systems, welche ja ebenfalls sämmtliche überhaupt gemachte Säure von den übrigen Kammern empfängt, und in welcher ebenfalls der größte Theil des Säurebildungsprocesses vor sich geht, selbst wenn ihr noch mehrere andere Kammern folgen. Sie bedarf daher auch viel mehr Dampf als die übrigen; bei Vorhandensein eines Gloverthurmes empfängt sie auch sämmtlichen in diesem erzeugten Dampf, braucht aber immer noch einen directen Dampfstrahl, über dessen Einführung man S. 301 vergleiche. Daß der Proceß in vollkommen normaler Weise vor sich geht und ein Maximum von Säure erzeugt wird, und daß ferner unter normalen Umständen die Kammersäure keine Stickstoffverbindungen zurückhält, wenn man in der ersten Kammer nicht über 55° B. geht, das heißt in anderen Worten, wenn die ganze Kammersäure auf diesem Punkte ankommt, da ja alle Säure durch diese Kammer passirt: das ist durch so viele und lange Erfahrungen bewiesen worden, daß man mit Sicherheit sagen kann, der continentale Usus, nur 50- bis 52grädige Kammersäure zu erzeugen, wo er noch herrscht, bedeutet einfach Dampfverschwendung und zugleich größere Inanspruchnahme des Concentrationsapparates, ohne irgend welchen Nutzen zu gewähren.

Die Tropfsäure in der ersten Kammer soll im allgemeinen nicht über 57 bis 58° B. zeigen; nach längerer Erfahrung kann man allenfalls bis 59° gehen, ohne allen Schaden für die Production oder die Kammern.

Ein von der gewöhnlichen Arbeitsweise ganz verschiedenes Verfahren ist von P. W. Hofmann vorgeschlagen worden (Ber. d. deutsch. chem. Ges. III, 5). Er basirt seinen Vorschlag darauf, daß wenn man schweflige Säure in eine viel Salpetersäure enthaltende Schwefelsäure von 1,70 Vol. Gew. leitet, dabei aus der Salpetersäure die Verbindung entsteht, welche man als „Kammerkrystalle“ bezeichnet [$SO_2(OH)(NO_2)$], aber keine merkbaren Mengen von Stickoxydul gebildet werden. Bei einer verdünnten Säure, z. B. einer mit Salpetersäure geschwängerten Schwefelsäure von 1,5 Dichte, wirkt die schweflige Säure tiefer eingreifend auf die Salpetersäure; es bildet sich eine nicht unbedeutende Menge Stickoxydul und Stickstoff (?). Die Erklärung scheint nach Hofmann einfach darin gesucht werden zu müssen, daß in letzterem Falle keine concentrirte Schwefelsäure vorhanden ist, mit der sich die höheren Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs zu Kammerkrystallen vereinigen könnten. Darauf fußend, verringerte er in der ersten Kammer, welche aber bei seinem Systeme nur ein Tambour von nur 100 cm Inhalt war, den Dampfstrahl in der Weise, daß nur Schwefelsäure von 1,7 Dichte producirt wurde, und fand sofort die Laboratoriums-Versuche in der Art bestätigt, daß eine viel geringere Quantität Salpetersäure auf dieselbe Menge Schwefelsäure nöthig war. Beobachtet man außerdem noch die Vorsichtsmaßregel, daß man, wenn durch ein Versehen das Volumgewicht der Kammersäure gefallen ist, dasselbe durch Zusatz von 66grädiger Säure wieder auf 1,7 Vol. Gew. erhöht, so läßt sich dadurch ein Minderverbrauch von 1 kg Salpetersäure für 100 kg Schwefel erzielen.

Selbstredend wird in diesem Falle die mit Kammerkrystallen beladene, starke

Säure nicht zum Gebrauche abgezogen, sondern in die nächste, schwächere Kammer laufen gelassen, wo sie ihren Gehalt an Stickstoffverbindungen bei der Verdünnung wieder abgiebt (Spence, Chem. News XXI, p. 132; Hofmann, ibid. p. 164). Spence schlug jedoch als Verbesserung vor (ibid., p. 189), lieber die zweite und dritte Kammer auf der Stärke von 1,715 zu halten, um daselbst die Stickstoffverbindungen nach Hofmann's Methode zu absorbiren, und dann die damit beladene Säure nach der ersten Kammer laufen zu lassen, welche mit Dampf reichlich versehen wird, und in welcher dann die Salpetergase wieder entbunden und auf diese Weise immer wieder benutzt werden. In der That ist dies wohl die rationellste Ausführung des Hofmann'schen Vorschlages, aber sonderbarerweise fiel es Spence nicht ein, daß sein Vorschlag einfach darauf hinaus kam, die zweite und dritte Kammer an Stelle eines Gay-Lussac-Thurmes, die erste an Stelle eines Gloverthurmes oder anderen Denitrificators zu benutzen, daß er also seinen Kammerraum dem entsprechend einschränkte, dabei aber den Zweck der Salpeterersparniß lange nicht so gut wie mit jenen Apparaten erreichen konnte. Zwar erwähnt Spence, daß er durch das von ihm eingeschlagene Verfahren statt 82 Centner Salpeter wöchentlich nur 60 zu consumiren brauche, aber Hewett weist ihm aus seinen eigenen Angaben nach (Chem. News XXI, 200), daß er vorher die enorme Menge von 12 Procent Salpeter vom Schwefel gebraucht habe, und es ist kein Wunder, daß er durch die rohe Einführung eines Salpetergas-Aufhalters, welche in seinem Verfahren lag, schon erheblich an Salpeter sparen mußte. Er selbst drückt sich später (in Chem. News XXI, 224) sehr zweifelhaft über den Werth des Hofmann'schen Vorschlages aus und man hat später nichts mehr davon gehört. — Die von Gibbins (Chem. News XXI, 132) befürchtete schädliche Wirkung auf das Kammerblei wird übrigens von Hofmann (daselbst p. 164) bestritten. So lange man nicht weiß, mit welchen positiven Quantitäten Salpeter und mit welchem Ausbringen von Schwefelsäure Hofmann gearbeitet hat, ist aus seiner Angabe von 1 Proc. Salpeterersparniß nichts zu machen, da größere Differenzen als diese schon bei identischen Einrichtungen vorkommen, je nachdem mehr oder weniger sorgfältig gearbeitet wird. Seit der allgemeinen Einführung von Gay-Lussac- und Gloverthürmen hat das Hofmann'sche Verfahren jedenfalls alle Bedeutung verloren.

Die zweite Kammer eines mehrkammerigen Systemes, oder die Mitte einer großen Einzelkammer, soll der Hauptkammer noch nicht viel nachstehen, wenn man mit Gay-Lussac-Thurm arbeitet; bei drei Kammern kann man als Norm für die zweite Kammer 53° B. annehmen, bei vier Kammern 54° für die zweite, 52° für die dritte. Wenn man dagegen ohne Salpetergasaufhalter arbeitet, so nimmt man die mittleren Kammern im Durchschnitt nur 40° bis 45° B. Der Dampf wird also dem entsprechend regulirt; die Tropfsäure wird 4° bis 5° B. mehr als die Kammersäure zeigen.

Die Stärke der Säure in der letzten Kammer, respect. des letzten Theiles einer Einzelkammer, wird in noch höherem Maße verschieden gehalten, je nachdem man mit oder ohne Gay-Lussac-Thurm arbeitet. Im ersteren Falle kann man die Regel aufstellen, daß auch diese Kammer nicht unter 50° gehen solle; eventuell schaden einige wenige Grade darunter nicht sehr viel, aber es ist immerhin besser

auf obige Stärke zu gehen, da es sehr darauf ankommt die Gase so kühl und trocken wie möglich in den Thurm eintreten zu lassen; wenn man unter 40° oder höchstens 37° geht, fängt die Kammersäure schon an Salpetersäure statt salpetriger zu halten und ist dann schon Gefahr für das Kammerblei vorhanden. Zuweilen wird sogar aus diesem Grunde starke Säure aus der ersten Kammer in die letzte zurückgepumpt. Bei Abwesenheit eines Gay-Lussac-Thurmes dagegen, wo in der letzten Kammer nur wenig Stickstoffsäuren vorhanden sind, geht man bis 30° herunter; manche Fabriken sogar bis 25° oder gar 20°; man thut dies, um die höheren Stickoxyde meist als Salpetersäure in der Kammersäure aufgelöst zu bekommen, läuft aber dann Gefahr, daß das Kammerblei angegriffen wird. Manche Fabrikanten arbeiten daher auch ohne Gay-Lussac-Thurm auf stärkere Säure (40° bis 50° B.) in der letzten Kammer; in Südfrankreich soll man nach Favre (Monit. Scient. 1876, 273) bei 38° bis 40° B. arbeiten.

Die absolute Menge von Wasserdampf, welche man zum Betriebe der Kammern erzeugen muß, ist schon auf S. 304 berechnet worden. Die Berechnungen von Schwarzenberg (S. 361 ff.) über die Menge des Wasserdampfes und das Vorkommen von flüssigem dunstförmigem Wasser in den Kammern seien hier mit seinen eigenen Worten angeführt:

„Ebenso wie die Menge der Luft muß auch die des Wasserdampfes, welcher in die Bleikammern eingeführt wird, möglichst genau regulirt werden. Wir haben bereits oben bemerkt, daß es in nicht sehr warmen Gegenden vortheilhaft ist, alles nöthige Wasser als Dampf einzuführen, um auf diese Weise Wärme für den Proceß zu gewinnen. Sodann ist durch die Erfahrung festgestellt worden, daß man die besten Resultate erzielt, wenn man gerade so viel oder ganz unbedeutend mehr Wasserdampf zuführt, als erforderlich ist, um das Schwefelsäurehydrat $4\,HO, SO_3$, oder eine Säure von 1,55 specifischem Gewicht zu bilden, in welcher die krystallisirbare Verbindung der salpetrigen Säure mit Schwefelsäure nicht bestehen kann, und die auch weit schwieriger Salpetersäure aufnimmt, als es Schwefelsäure mit einem größern Wassergehalt thut. Um das vierfache Schwefelsäurehydrat zu bilden, sind auf je 1 Aeq. Schwefel, welches 1 Aeq. Schwefelsäure liefert, 4 Aeq. Wasser nöthig, oder auf 16 Theile Schwefel $4 \times 9 = 36$ Theile Wasser, da das Aequivalentgewicht des Schwefels 16 und das des Wassers 9 ist. Hieraus berechnet sich, daß für je 1 Kilogramm Schwefel 2,25 Kilogramm Wasserdampf in die Bleikammern eingeführt werden müssen. Es ist nun von größter Wichtigkeit für den guten Gang des Processes, daß sich der Wasserdampf in den Bleikammern nur in dem Maße verdichtet, als er zur Bildung von vierfachem Schwefelsäurehydrat in Anspruch genommen wird, weil bei Verdichtung größerer Quantitäten von Wasser Salpetersäure gebildet und dem Gasgemenge entzogen wird, und weil außerdem die Nachtheile einer unnöthigen Verdünnung des Productes eintreten. Aus diesem Grunde wirft sich die Frage auf, wie viel Wasser in dem Gasgemenge der Bleikammern als Dampf bestehen kann. Zur Beantwortung dieser Frage dient die nachfolgende Rechnung.

Auf Seite 213 wurde bereits entwickelt, daß aus dem Volum V eines Gases bei 0° Temperatur und 760 mm Spannung (Barometerstand) durch Sät-

tigung mit Wasserdampf bei dem Barometerstande von b mm und der Temperatur von t^0 C. das Volum

$$V' = \frac{(273 + t)\ V\ .\ 760}{(273\ b - e)}$$

entsteht, wobei e die dem gesättigten Wasserdampfe bei der Temperatur t^0 C. zukommende Spannung ist. Nun haben wir auf Seite 212 ferner gefunden, daß für je 1 kg Schwefel, welches verbraucht werden soll, 6199 Liter Luft bei 0^0 Temperatur und 760 mm Spannung, deren Volum durch Bildung von schwefliger Säure nicht verändert wird, in den Apparat einzuführen sind. Diese 6199 Liter Gas bilden also durch Sättigung mit Wasserdampf beim unveränderten Barometerstande von 760 mm und bei der Temperatur von 50^0 C., welche nach unseren Beobachtungen das Gasgemenge bald nach seinem Eintritt in die erste Bleikammer gewöhnlich besitzt und bei welcher dem Wasserdampfe die Spannung von 92 mm Quecksilber zukommt, das Volum

$$\frac{(273 + 50)\ 6199\ .\ 760}{273\ (760 - 92)} = 8345 \text{ Liter.}$$

Dasselbe ist mit Wasserdampf von 92 mm Spannung und einem Gasgemenge von 760 — 92 = 668 mm Spannung erfüllt. Nun wiegt aber 1 Liter Wasserdampf bei 0^0 Temperatur und bei 760 mm Quecksilberspannung 0,804343 g und bildet nach der auf Seite 213 entwickelten Formel

$$\frac{(273 + t)\ V\ .\ 760}{273\ .\ b}$$

bei 50^0 C. und bei 92 mm Spannung das Volum von

$$\frac{(273 + 50)\ 760}{273\ .\ 92} = 9{,}7739 \text{ Liter,}$$

weil Dämpfe, die durch Veränderungen der Temperatur und des Druckes in den ungesättigten Zustand übergehen, sich ebenso wie Gase verhalten. Nach der Proportion

$$9{,}7739 : 0{,}804343 = 8345 : x,$$

woraus sich

$$x = \frac{0{,}804343\ .\ 8345}{9{,}7739} = 686{,}8 \text{ g}$$

berechnet, wiegt also der Wasserdampf, welchen die für je 1 kg Schwefel in die Bleikammern einzuführenden Gase, indem sie ihr Volum auf 8345 Liter bei 50^0 C. und 760 mm Spannung ausdehnen, aufnehmen können, 686,8 g oder 0,6868 kg, während nach der Berechnung im Ganzen 2,250 kg Wasserdampf für diese Menge Schwefel nöthig sind *). Hieraus könnte man schließen, daß für je 1 kg Schwefel nur $\frac{686{,}8}{2250}$ g Wasserdampf, also etwa 30,5 Proc. der nöthigen Menge sogleich anfangs mit den Gasen eingeführt werden dürften. Dieser Schluß würde aber irrig sein, weil die über den Sättigungspunkt hinaus eingeführte Dampfmasse sich nicht alsbald zu Tropfen verdichtet, sondern äußerst fein vertheilt, einem Nebel ähnlich, sich in der Bleikammer verbreitet und in diesem Zustande den Schwefelsäurebildungsproceß wahrscheinlich fördert. Die Menge

*) Vergleiche unsere Berechnung auf S. 304. G. L.

von Wasser, welche sich außer dem Dampf in solcher Weise vertheilt in den Gasen erhalten kann, ist nicht bekannt.

Bei der früher beschriebenen Einrichtung wird der größte Theil des Wasserdampfes an einer einzigen Stelle beim Eintritt der Gase in die große Bleikammer zugeführt. In vielen neueren Fabriken leitet man dagegen den Wasserdampf vertheilt durch mehrere Röhren in die große Bleikammer, aber nicht an den richtigen Stellen, sondern nahe über dem Boden der Kammer, indem man keine Rücksicht auf den Weg nimmt, welchen die Gase darin zurücklegen. Die Einströmung des Dampfes sollte aber in Uebereinstimmung mit diesem Wege geregelt werden.

In den Fabriken, in welchen man die aus dem Bleikammersystem entweichende salpetrige Säure nicht nach dem später zu beschreibenden Verfahren von Gay-Lussac wiedergewinnt, vertheilt man den Wasserdampf auf die einzelnen Kammern in der Regel so, daß die letzten kleinen Kammern weit mehr davon erhalten, als zur Bildung des vierfachen Schwefelsäurehydrats erforderlich wäre, und daß sich in der vorletzten Kammer eine Schwefelsäure von etwa 30° B. und in der letzten eine solche von nur 20° B. bildet. Bei diesem Betriebe wird der Wasserdampf, welcher für die in der großen Kammer entstehende Schwefelsäure nöthig wäre, zum Theil durch das überschüssige Wasser der aus den kleinen Kammern zufließenden Schwefelsäure ersetzt, und muß demgemäß entsprechend vermindert werden. Durch vorstehendes Verfahren beabsichtigt man die salpetrige Säure oder Untersalpetersäure in den kleinen Kammern zu zersetzen und daselbst mit der Schwefelsäure eine möglichst große Menge von Salpetersäure zu condensiren, welche dann in der großen Kammer durch Einwirkung von schwefliger Säure wieder für den Proceß gewonnen werden soll. Es ist indessen keineswegs festgestellt, daß auf diese Weise wirklich ein erheblicher Vortheil erzielt werden kann; vielmehr ist ein Nachtheil dieses Verfahrens constatirt worden, der darin seinen Grund hat, daß verdünnte Schwefelsäure, welche Salpetersäure enthält, das Blei sehr rasch angreift, und zwar um so leichter, je schwächer sie ist. Deshalb läßt man die Stärke der Säure in der letzten Kammer niemals unter 20° B. herabsinken.

Wahrscheinlich ist es unter allen Umständen vortheilhafter, den Wasserdampf auf die verschiedenen Bleikammern so zu vertheilen, daß sich in allen Schwefelsäure bildet, welche nicht mehr oder doch nicht bedeutend mehr Wasser als das vierfache Hydrat enthält. Dieses geschieht dann auch jetzt in allen Fabriken, in denen die salpetrige Säure nach dem Verfahren von Gay-Lussac wiedergewonnen wird, weil dazu ein möglichst geringer Wassergehalt der entweichenden Gase, welche diesem Processe unterworfen werden sollen, nöthig ist."

Wenn den Kammern zu viel Dampf zugeführt wird, so wird die Säure in denselben zunächst zu verdünnt. In der ersten und zweiten Kammer kommt aber ein viel ernsterer Uebelstand dazu: es werden dann die Stickstoffsäuren der Kammerluft größtentheils entzogen und in flüssiger Form auf den Kammerboden niedergeschlagen, wo sie den Säurebildungsproceß sehr wenig mehr befördern können und noch dazu das Blei angreifen. So lange die Bodensäure noch ziemlich stark ist (bis 45° B.), so wird sie die Salpetersäure nicht lange behalten, sondern bei Einwirkung der schwefligen Säure wieder als niedere Stickstoffsäuren abgeben; aber bei Andauern der überschüssigen Dampfzufuhr wird sie bald die

Salpetersäure gelöst behalten; da der Schwefelsäurebildungsproceß eben dadurch gestört ist, es wird selbst derjenige Dampf, den man anfangs noch gebraucht hätte, nicht mehr zur Bildung von Schwefelsäure verwendet, sondern als Wasser niedergeschlagen, und somit die Verdünnung der Bodensäure in potenzirtem Grade beschleunigt.

Wenn einmal dieser Fall eingetreten ist, so ist eine Abhülfe nicht immer ganz einfach und leicht; es genügt nicht allein Absperrung des Dampfes, sondern man braucht viel mehr Salpeter, und doch kommt die Bodensäure nur allmälig auf ihre normale Stärke; inzwischen fällt die Production, nebst sehr gesteigertem Salpeterverbrauch, und der Angriff auf das Blei hat permanenten Schaden gestiftet. Man sieht daraus, wie großen Schaden ein Uebermaß von Dampf anrichtet, und wie sorgfältig man darauf achten muß, daß die Stärke der Säure nicht unter das richtige Maß zurückgehe. Außerdem zeigt auch das Blasserwerden der Kammern schon bald, wenn zuviel Dampf vorhanden ist, und man sieht häufig eine blasse Kammer in einer Stunde wieder roth werden, nachdem man den Dampfstrom in ihr gemäßigt hat.

Ein Ueberschuß von Wasserdampf hat auch noch eine andere schlimme Folge, welche erst später, bei Betrachtung der Theorie des Schwefelsäureprocesses, näher erläutert werden soll, nämlich die Bildung von Stickoxydul oder gar Stickstoff aus den Stickstoffsäuren, statt daß die Desoxydation derselben nur bis zum Stickoxyd vor sich ginge; jene beiden Körper, Stickoxydul und Stickstoff, sind bekanntlich nicht mehr im Stande sich durch Sauerstoff wieder in Stickstoffsäuren zu oxydiren, sondern entweichen mit den anderen Gasen und bilden also eine Quelle für Salpeterverlust. Ihre Bildung erfolgt nach den Gleichungen:

$$2\,SO_2 + N_2O_3 + 2\,H_2O = 2\,SO_2(OH)_2 + N_2O$$
$$3\,SO_2 + N_2O_3 + 3\,H_2O = 3\,SO_2(OH)_2 + 2\,N.$$

Wenn man den Kammern zu wenig Dampf giebt, so wird ebenfalls der Proceß nicht normal verlaufen. Es bildet sich dann aus der Schwefelsäure und salpetrigen Säure eine Verbindung, welche später näher besprochen werden soll, die Nitrosulfonsäure, bekannter als „Kammerkrystalle“, von der Formel $SO_2\langle^{OH}_{NO_2}$ nach folgender Reaction:

$$SO_2\langle^{OH}_{OH} + NO.OH = SO_2\langle^{OH}_{NO_2} + H_2O.$$

Zwar kommt es im wirklichen Betriebe sehr selten vor, daß so wenig Wasser vorhanden ist, daß sich Kammerkrystalle im festen Zustande in der Kammer abscheiden; in den Verbindungsröhren kommt dies schon eher vor. Dagegen kann sich allerdings sehr leicht eine Lösung derselben in der Bodensäure bilden, sobald die Stärke der letzteren zu groß wird. Bei der von uns als normal für die erste Kammer angenommenen Stärke von 55° B. kann die Säure ganz wohl schon Kammerkrystalle aufgelöst enthalten, also die Reaction auf salpetrige Säure zeigen, und man muß also darauf achten, daß in der Kammerluft

nicht die Bedingungen für Bildung der Nitrosulfonsäure gegeben werde. Wesentlich ist dafür nur, daß genug Wasser, am besten als Dampf, vorhanden sei; dann zersetzt sich die Nitrosulfonsäure immer wieder, wie man gewöhnlich annimmt, nach der Gleichung:

$$SO_2\left\langle\begin{matrix}OH\\NO_2\end{matrix}\right. + H_2O = SO_2\left\langle\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + NO\,.\,OH$$

und gelangt erst gar nicht in flüssiger Form in die Bodensäure. Wenn sie aber einmal von dieser aufgelöst ist, so braucht es eine viel größere Verdünnung derselben, als aus anderen Rücksichten zulässig ist, um die Verbindung wieder nach obiger Gleichung zu zersetzen, und man wird daher in den meisten Fällen einen Verlust an Salpeterverbindungen in derjenigen Säure erleiden, welche aus der ersten Kammer direct zum Verbrauche abgezogen wird. Wo jedoch die sämmtliche Kammersäure erst durch den Gloverthurm geht und daselbst denitrirt wird, beschränkt sich der Nachtheil nur darauf, daß die als Kammerkrystalle in fester Form oder als Lösung in Schwefelsäure gebundene salpetrige Säure so lange dem Kammerproceß entzogen bleibt, bis bei mehr Zulassung von Dampf ihre Zersetzung erfolgt und die salpetrige Säure wieder frei wird.

Außerdem wirkt zu wenig Dampf auch noch in der Weise, daß die Säure zu concentrirt wird und dabei die Bleikammern etwas angreifen kann. So lange die Stärke der Säure nicht über 60° B. geht (und dies dürfte doch auch bei sehr fehlerhaftem Betriebe nur höchst selten eintreten), braucht man diesen Nachtheil nicht sehr zu fürchten. Aus guten Gründen giebt man in der letzten Kammer bei Vorhandensein eines Gay-Lussac-Thurmes stets sehr wenig, ja bei kleineren Nachkammern häufig gar keinen Dampf mehr. Man kann aber hierin auch zu weit gehen, und findet dann trotz tiefrothen Aussehens der Kammerluft doch ein schlechtes Ausbringen an Schwefelsäure, wenn eben das zur Bildung derselben nöthige Wasser gemangelt hat und SO_2 und O getrennt neben einander fortgegangen sind. Dieser Fall tritt besonders leicht ein, wenn die Kammerluft nicht ein etwas trübes, sondern ein ganz durchsichtiges, klares Roth zeigt.

Im Allgemeinen also sieht man, daß die Nachtheile einer zu geringen Zulassung von Dampf lange nicht so ernst sind, als die eines Ueberschusses davon.

Die Zufuhr von Salpeterverbindungen muß ebenfalls nach ganz verschiedenen Grundsätzen regulirt werden, je nachdem man *mit* oder *ohne* Salpetergasaufhalter arbeitet. Im letzteren Falle kommt es darauf an, nicht zu viel Salpetergase in der letzten Kammer zu haben; denn alles, was aus ihr entweicht, ist factisch verloren. Man hält daher die *vorletzte* Kammer noch stark gelb oder roth, um den Säurebildungsproceß darin zu befördern, dagegen die *letzte* Kammer nur ganz schwach gelb. Die Bodensäure, welche man ja meist in diesem Falle nur etwa 30° B. oder noch darunter stark werden läßt (s. oben), wird die Salpetergase zum Theil als Salpetersäure absorbiren, und es wird also nicht so sehr viel an Stickstoffverbindungen verloren gehen können. Man erreicht diesen Zustand der letzten Kammer hauptsächlich dadurch, daß man ihr ziemlich viel Dampf zuführt; aber man sieht sofort, daß in dieser Kammer eigentlich sehr wenig Arbeit geleistet werden kann, wenn man nicht ganz enorm viel an Salpetergasen

verlieren will, denn nur bei reichlicher Gegenwart derselben geht der Proceß der Oxydation der schwefligen Säure vollständig durch die ganze Kammer vor sich. Man muß daher entweder das eine oder das andere thun: entweder muß man eine große Menge von Salpeter opfern, um auch die letzte Kammer noch gut ausbeuten zu können, und zwar wird man dabei etwa 12 Proc. vom Schwefel im Pyrit, also viermal so viel gebrauchen wie mit Gay-Lussac Thurm; oder aber man wird in der letzten Kammer nicht viel arbeiten, und dieselbe gewissermaßen als Salpetergasaufhalter gebrauchen, also in anderen Worten, man wird etwa ein Drittel oder mindestens ein Viertel weniger Schwefel in dem Kammersysteme consumiren können. Dabei ist aber die letzte Kammer nicht nur ein kostspieliger, sondern auch sehr unvollkommener Salpetergasaufhalter; auch wenn man sie als solchen benutzt, indem man in der oben beschriebenen Weise darin arbeitet, wird man bei Pyrit nicht viel unter 10 Proc., meist sogar mehr als 10 Proc. Salpeter auf den Schwefel gebrauchen, wenn man ein gutes Ausbringen erzielen will. Bei armen, schlecht brennenden Erzen verbraucht man natürlich noch mehr, entsprechend der überschüssigen Luft.

Es wird aus dem obigen schon klar sein, wie außerodentlich viel rationeller es ist, mit einem Salpetergasaufhalter zu arbeiten; man erspart dabei ein Viertel bis ein Drittel des Kammerraumes, mindestens zwei Drittel des Salpeters und erhält meist auch ein besseres Ausbringen, weil bis zuletzt ein Ueberschuß von Salpetergasen vorhanden ist und keine schweflige Säure ihnen unoxydirt entgehen kann; man vermeidet auf diesem Wege auch eine Verunreinigung der äußeren Luft in viel vollkommener Weise. Die Construction der Salpetergasaufhalter und alles dazu Gehörige wird im folgenden Capitel beschrieben werden; hier sei dagegen erwähnt, in welcher Art man die Kammern selbst dabei führt. Gesetzt man habe ein System von drei Kammern (und der Leser wird alle sonstigen Systeme leicht auf dieses zurückführen können), so wird in der ersten Kammer, in welche ja die frische Salpetersäure sowohl als die Nitrose eingeführt werden — sei es durch Salpetermischung in den Brennern, oder durch tropfbare Salpetersäure, durch Gloverthurm oder Kochtrommel oder Cascaden, mit oder ohne Tambours — jedenfalls immer einen Ueberschuß von Salpetergasen besitzen. Trotzdem wird man die characteristische gelbe und rothe Farbe, welche die salpetrige Säure und die Untersalpetersäure im gasförmigen Zustande zeigen, in der ersten Kammer nicht direct wahrnehmen können, einmal weil die schweflige Säure darin ebenfalls noch im Ueberschuß vorhanden ist, und die Stickstoffsäuren immer sofort zu Stickoxyd reducirt, also mehr das letzere, farblose, Gas vorhanden sein wird, zweitens, weil die in der ersten Kammer am energischsten vor sich gehende Bildung von Schwefelsäure die bekannten schweren weißen Wolken derselben in massenhafter Weise erzeugt, und die Atmosphäre der Kammer daher immer zu trübe ist, um ihre Farbe deutlich erkennen zu können. In der zweiten Kammer dagegen ist die Atmosphäre schon viel klarer, und da hier auch schon weniger schweflige Säure vorhanden ist, so wird schon ein Theil der höheren Stickstoffverbindungen mit ihrer eigenthümlichen Farbe darin warzunehmen sein. Indessen herrscht doch noch immer so viel schweflige Säure vor, daß die Farbe der zweiten Kammer, durch die Mischung der Gase, nur ein mehr oder weniger röthliches Gelb zeigen wird.

In der dritten Kammer dagegen (bei einem mehrkammerigen System in der letzten, bei einer Einzelkammer im letzten Theile derselben), müssen nun die Salpetergase ganz vorwiegen; es soll hier nur noch sehr wenig schweflige Säure mehr vorhanden sein, und ehe die Gase aus der Kammer in den Gay-Lussac-Thurm austreten, soll die schweflige Säure gänzlich aus ihnen entfernt sein. Dies ist eben nur durch einen großen Ueberschuß von Salpetergasen in der letzten Kammer möglich, und da nebenbei, nach früheren Ausführungen, immer noch Sauerstoff vorhanden ist (5 bis 6 Volumprocente), so wird dieser Ueberschuß nicht als farbloses Stickoxyd, sondern als salpetrige und Untersalpetersäure vorhanden sein. Dies wird dadurch documentirt, daß die letzte Kammer eine tiefrothe Farbe zeigt, welche sich manchmal bis zum Undurchsichtigen steigert; selbst in der viel dünneren Schicht, welche die „Laterne“ in dem Abzugsrohre zum Gay-Lussac-Thurm zeigt, muß das Roth noch ganz entschieden sein. In der Kammer soll das Roth nicht ganz durchsichtig, sondern durch Wasserdunst trüb erscheinen (siehe oben Seite 333).

Die Beobachtung der Kammerfarbe kann durch Lüften der Mannlochdeckel auf ihrer Decke, oder der Thonstöpsel in ihrer Seite erfolgen, aber in viel bequemerer und namentlich viel genauerer Weise durch die Seite 281 erwähnten Glasfenster in der Kammer selbst. Sowie man in der letzten Kammer ein Blässerwerden des Gases bemerkt, muß man sofort der Ursache nachspüren; es kann daran liegen, daß sie zu viel oder zu wenig Dampf, oder daß sie zu wenig Salpeter hat; es ist aber immer ein Zeichen, daß etwas fehlt, und durch Vergleichung der anderen Symptome, namentlich Stärke und Salpetergehalt der Tropf- und Bodensäure, wie gleich zu besprechen, die specielle Ursache des Fehlers zu ermitteln. Wird die letzte Kammer aber ganz blaß, so kann man mit Sicherheit darauf rechnen, daß man einen großen Verlust von schwefliger Säure durch Entweichen derselben erleidet, und auf ihrem Wege wird dieselbe sogar noch im Gay-Lussac-Thurm die darin befindliche Nitrose denitriren, und solchergestalt auch Verlust an Salpeter verursachen, da das entstehende Stickoxyd in die äußere Luft entweicht. Es ist also mit allen Mitteln dahin zu streben, daß diese Erscheinung nie eintritt.

Außer durch die Farbe kann man die allmälige Abnahme der schwefligen Säure und Zunahme der Stickstoffsäuren in den Kammergasen, so wie man von vorn nach hinten fortschreitet, auch an anderen Anzeichen erkennen, namentlich am Geruch und an der chemischen Analyse der Gase. Der Geruch ist ein so viel unsichereres und ungenaueres Zeichen als die Farbe, daß es sich gar nicht lohnt auf denselben näher einzugehen. Die chemische Analyse der Gase würde freilich mit Leichtigkeit und Bestimmtheit den Fortschritt der Reactionen in den einzelnen Kammern zu verfolgen erlauben; aber auch dieses Mittel ist nicht gebräuchlich, und selbst in den besten Fabriken auf dem Continent begnügt man sich nur mit zwei Gasanalysen: derjenigen der Röstgase vor Eintritt in das Kammersystem, und derjenigen der Abzugsgase nach Austritt aus dem Gay-Lussac-Thurm. Auch dazwischen die Kammergase zu analysiren, wäre sehr umständlich und ist auch unnöthig, weil die Farbe der Gase eben einen in dieser Hinsicht genügenden Aufschluß gewährt.

Neben der Stärke der Kammersäure ist es nun von großer Wichtigkeit, dieselbe auch auf ihren Gehalt an Salpetergasen zu prüfen, und diese Prüfung bildet eine nothwendige Ergänzung zur Beobachtung der Kammerfarbe. Freilich ist der Gehalt der Kammersäure (unter normalen Umständen) an salpetriger Säure, oder vielmehr an Kammerkrystallen, und an Salpetersäure so gering, daß eine quantitative Bestimmung der letzteren nach gewöhnlichen Methoden sehr ungenau ausfällt, namentlich weil hier die anderweitigen Verunreinigungen störend einwirken. Für die Praxis genügt aber auch schon eine ganz einfache und im Augenblick anzustellende colorimetrische Probe, am besten mit Eisenvitriollösung. Wenn man letztere auf die in einem Probircylinder befindliche unverdünnte, Kammer- oder Tropfsäure mit Vorsicht aufgießt, so daß die Flüssigkeiten sich nicht mischen, so entsteht, bei Anwesenheit sehr geringer Spuren von Salpetersäure oder der niedrigeren Stickstoffsäuren, ein gelblicher Ring an der Berührungszone. Bei größerem Gehalt an Stickstoffsäuren wird der Ring dunkler, bei noch größerem färbt sich die ganze Eisenvitriollösung tief dunkelbraun bis schwarz; sie kommt sogar dann leicht ins Aufbrausen, indem durch die Erhitzung das mit schwarzer Farbe gelöste Stickoxyd wieder ausgetrieben wird. Bei einiger Uebung gewinnt man aus dem Aussehen der Probe ein sehr gutes Urtheil über ihren verhältnißmäßigen Salpetergehalt, wobei man natürlich immer genau unter gleichen Umständen arbeiten muß. Der Verfasser verfuhr bei einem Kammersystem von vier Kammern folgendermaßen. Ein Gestell mit acht gewöhnlichen Reagircylindern von 13 cm Höhe wurde, so oft die Probe gemacht werden sollte (mindestens einmal, besser zweimal täglich) in der Weise benutzt, daß dem Augenmaße nach (oder bis zu einer eingeritzten Marke) je ein Cylinder mit der Bodensäure und einer mit der Tropfsäure aller Kammern in regelmäßiger Reihenfolge bis zu einer Höhe von 10 cm gefüllt wurden. Zugleich wurde die Stärke aller acht Säureproben mit dem Aräometer ermittelt und unter die einzelnen Gläser an den Fuß des Reagirgestelles geschrieben. Die Proben konnten dann sofort oder nach beliebiger Zeit und an beliebigem Orte in der Weise geprüft werden, daß man auf jedes einzelne Glas vorsichtig etwa 1 cm hoch eine concentrirte Lösung von Ferrosulfat goß, welche gar nicht eisenoxydfrei zu sein braucht. Durch bloßes Anblicken der dabei entstehenden Farben, in ihrer Aufeinanderfolge von Kammer zu Kammer, sowohl für die Kammer- als für die Tropfsäure, und in Verbindung mit der darunter geschriebenen Grädigkeit und in Verbindung mit der Kammergasfarbe selbst wurde schon ein ganz deutliches Bild des Kammerprocesses, wie er gerade vor sich ging, erhalten. Wenn dazu noch die Bestimmung der schwefligen Säure im Eintritts- und des Sauerstoffs im Austrittsgase kommt, so ist das Bild ganz vollständig; von der Controle der Nitrose &c. wird erst später die Rede sein. Kolb giebt (Bull. Soc. Mulh. 1872, 309) einige Analysen von Kammersäuren, welche das eben Gesagte bestätigen.

	a	b	c	d	e	f	g	h
Dichtigkeit	1,489	1,417	1,445	1,480	1,488	1,478	1,420	1,457
Schwefelsäure, SO_4H_2 .	59,1	51,6	54,9	58,1	58,6	58,2	51,4	56,0
Salpetrige Säure, N_2O_3	0,023	—	0,04	0,023	0,010	0,02	0,170	0,03
Salpetersäure, N_2O_5 . .	0,000	—	0,02	0,000	0,000	Spur	0,040	0,00
Schweflige Säure, SO_2 .	—	0,008	—	—	—	—	—	—

a) Säure aus dem ersten oder Denitrifications-Tambour, wo die schweflige Säure der Oefen die Säure der Endkammern und des Gay-Lussac-Thurmes denitrificirt; Gang bei Ueberschuß an Salpetersäure; b) dito bei Mangel an Salpetersäure; c) Säure aus dem Tambour, in welchem die frisch eingeführte Salpetersäure über Steinzeugterrassen fließt; Gang bei Ueberschuß davon; d) dito, Gang bei Mangel davon; e) Säure aus der „großen Kammer"; f) Säure aus der Endkammer, normaler Gang; g) dito, bei Ueberschuß von Salpetersäure (Flüssigkeit grün und sehr salpetrig); h) dito, gewöhnlicher Gang.

Man kann nun für die Reactionen, welche die verschiedenen Säureproben aus den Kammern und den Tropftischen zeigen sollen, folgende Regeln aufstellen. Im Allgemeinen sollen alle Tropfsäuren bedeutend mehr Salpeterverbindungen zeigen, als die entsprechenden Bodensäuren. Die ersteren repräsentiren ja den Vorgang in der Kammeratmosphäre, während die letzteren durch ihre größere Verdünnung auf den Salpetergehalt einwirken müssen und sollen. Die Bodensäure der ersten Kammer soll gar keine Reaction auf salpetrige Säure zeigen; thut sie dieses doch, so ist es ein sehr starkes Anzeichen, daß man die Zufuhr von Salpeterverbindungen vermindern darf; jedoch muß man erst darauf achten, ob nicht etwa die Tropfsäure dieser Kammer umgekehrt keine oder geringe Reaction mit Eisenvitriol giebt; denn dies deutet darauf, daß zu wenig Dampf in der Kammer vorhanden ist, und daß sich die salpetrige Säure als Kammerkrystalle in der Bodensäure niedergeschlagen hat. In der Regel wird dieses auch durch die zu hohe Grädigkeit beider Säuren bestätigt werden, und es muß alsdann etwas mehr Dampf in dieser Kammer gegeben werden. Wenn aber beide Proben aus der ersten Kammer auf Salpetergase reagiren, so bricht man an der Salpeterzufuhr ab, gesetzt, man habe nicht grade dieselbe eben vergrößert, weil die hinteren Kammern nicht genug davon zeigen; in diesem Falle muß man mit dem Abbrechen an Salpeter warten, bis die hinteren Kammern sich ganz erholt haben.

Bisweilen riecht sogar die Säure der ersten Kammer umgekehrt nach schwefliger Säure; in irgend erheblichem Grade darf sie dies auch nicht thun, sonst fehlt es an Salpeter.

Die mittleren Kammern sollen schon eine schwache Reaction auf salpetrige Säure in der Bodensäure und eine stärkere in der Tropfsäure zeigen; die letzte aber jedenfalls eine, wenigstens mäßig starke Reaction darauf in der Bodensäure und eine ganz starke Reaction in der Tropfsäure. Auch in diesem Falle kann eine

Abweichung von der Regel sich aus mehreren Ursachen herschreiben. Es kann z. B. die letzte Kammer blaß sein und dabei doch ihre Bodensäure starke Salpeterreaction geben. Dies kann eintreten, sowohl wenn man zu viel als wenn man zu wenig Dampf in dieser Kammer hat; wenn nämlich die Bodensäure zu stark und zu wenig Dampf in der Kammer ist, so wird sich zu viel salpetrige Säure in ihr auflösen; ist aber zu viel Dampf da, so wird die Erscheinung eintreten, welche man in Kammern ohne Gay-Lussac-Thurm absichtlich herbeiführt; es wird nämlich Salpetersäure entstehen und sich in der Bodensäure auflösen. Beiden Fehlern ist leicht abzuhelfen, wenn man in der letzten Kammer nicht unter 45^0 und nicht über 51^0 geht; es kann jedoch manchmal am ungenügenden Zug liegen. Wenn umgekehrt die letzte Kammer noch roth erscheint, und selbst die Tropfsäure noch Salpeterreaction giebt, die Bodensäure aber nicht mehr, so ist dieses ein Warnungssignal, welches unverzüglich beachtet werden muß, um sofort mehr Salpeter dem System zuzuführen; sonst wird man bald auch die Kammer selbst erblassen sehen. Wenn beide Zeichen zusammenstimmen, also blasse Kammer und Aufhören oder Schwachwerden der Salpeterreaction in der Säure, so könnte dies immer noch Wirkung von ganz übermäßiger Dampfzufuhr sein; selten jedoch wird es davon herrühren, weil man ohnehin der letzten Kammer wenig Dampf giebt, und es giebt dann nur drei Erklärungen: zu wenig Zug, zu viel Zug oder Salpetermangel. Ob zu wenig Zug verhanden ist, zeigt am sichersten eine Sauerstoffbestimmung in dem Austrittsgase, ob zu viel, eine Schwefligsäurebestimmung in den Röstgasen; bei sehr undichten Kammern aber, welche eigentlich schon stillgelegt werden sollten, dringt Luft in dieselben direct ein und ist dann am besten durch den zu *hohen* Sauerstoffgehalt im Austrittsgase nachzuweisen. Wo man keine Gasanalyse macht, hält man sich an die oben angegebenen äußeren Merkmale zur Beurtheilung des Zuges; dabei kann man sich freilich sehr viel leichter täuschen, als an der Hand der Gasanalyse. Wenn zu wenig Zug vorhanden ist, so findet das Stickoxyd nicht genug Sauerstoff vor, um sich höher zu oxydiren; es ist farblos, und geht wegen seiner geringen Löslichkeit in selbst starker Schwefelsäure fort, und ist ganz und gar verloren. Diese Erscheinung wird am sichersten durch das Auftreten rother Dämpfe beim Austritt aus dem Schornstein erkannt, da nämlich dort das Stickoxyd in Berührung mit dem Sauerstoff sich höher oxydirt, während die Kammern selbst, weil es dort an Sauerstoff fehlt, blaß werden. Ist aber zu viel Luft vorhanden, so führt dieselbe die Stickstoffsäuren mechanisch fort, und die Kammern werden dadurch ebenfalls blaß; daneben geht auch schweflige Säure fort, weil ihr keine Zeit gelassen wird, sich zu oxydiren.

Eine *ungenügende Schwefelsäurebildung* in den Kammern aus ganz anderen Ursachen, z. B. aus Salpetermangel, oder durch Einströmen von Luft in Ritzen der Kammerwände und Fortführen von Gasen, wird häufig *auf die Pyritöfen zurückwirken*, indem wegen verminderter Condensation von Gasen ein verminderter Zug aus den Oefen nach den Kammern stattfindet. Es werden dann alle Erscheinungen eintreten, welche in den Pyritöfen durch sehr schlechten Zug hervorgerufen werden, namentlich unvollkommene Röstung und Sauenbildung, welche ihrerseits den Zug noch mehr abschwächt. Man wird dann am besten so viel Salpeter als möglich einführen, um bessere Schwefelsäure-

bildung zu erzwingen, und nöthigenfalls sogar die Chargen in den Pyritöfen vermindern.

Wenn aber die letzte Kammer bei sonst richtigem Zuge blaß wird, und ihre Säure wenig Salpeterreaction giebt, so liegt es eben am Salpeter, und man muß dessen Zufuhr verstärken, bis das normale Verhältniß eingetreten ist. Bestätigt wird dies dann durch die Analyse der Nitrose werden, welche sicher eine Abnahme ihres Salpetergehaltes zeigen wird. Freilich wirken oft mehrere Umstände zusammen und machen den Vorgang complicirt; wenn z. B. zu wenig Zug vorhanden war, so daß statt salpetriger und Untersalpetersäure nur Stickoxyd und daneben gar schweflige Säure in den Gay-Lussac-Thurm kommen, so wird man, neben Verstärkung des Zuges, auch mehr Salpeter geben müssen, um den Verlust zu ersetzen. Ganz genau ebenso, wenn die Salpetergase durch zu viel Luft mechanisch fortgespült worden sind, wobei auch, wegen ihrer großen Verdünnung, der Gay-Lussac-Thurm sie nicht vollständig zurückhalten kann; auch dann wird man nicht nur den Zug mäßigen, sondern daneben auch zunächst mehr Salpeter einführen müssen, bis alles in Ordnung ist.

Wie man sieht, ist fast in allen Fällen, wo in den Bleikammern etwas falsch geht, eine vermehrte Zufuhr von Salpeter wenigstens temporär nothwendig, um das Gleichgewicht wieder herzustellen, wenn auch die beiden anderen Regulatoren, Dampf und Zug, immer zugleich mit berücksichtigt werden müssen; es ist also von großer Wichtigkeit, daß man die Möglichkeit besitze, temporär eine viel größere Menge von Salpetersäure in die Kammern einzuführen, als im regelmäßigen Betriebe nothwendig ist, und jede Fabrik muß darauf eingerichtet sein. Sollte dies nicht in genügendem Maße der Fall sein, sollte man, ohne Gefahr für die Kammern, nicht so viel Salpetersäure einführen können, als die Noth gebietet, so bleibt nichts übrig, als die Schwefel- oder Pyritverbrennung auf einige Zeit zu beschränken, also der Kammer nicht so viel zuzumuthen und ihr Zeit zur Erholung zu geben.

In manchen Fabriken begnügt man sich nicht mit den Anzeichen, welche die Farbe der Kammern und der Gehalt der verschiedenen Säuren an Salpeterverbindungen darbieten, sondern man hält durch fortgesetzte Analysen darauf, daß immer eine ganz bestimmte Menge von Salpeter in dem Kammersysteme vorhanden sei. Als solche nimmt z. B. eine Fabrik 5 Thle. Salpetersäure von 36° B. = etwa 4 Thle. Natronsalpeter auf je 100 Thln. consumirten Pyrits an; wenn die in dem Gay-Lussac- und Gloverthurm und den Kammern enthaltene Salpetermenge unter diesen Punkt fällt, so vermehrt man die Zufuhr von Salpeter und umgekehrt. Dieses Verfahren scheint sehr rationell, wird aber nur sehr selten angewendet, vielleicht zum Theil deshalb, weil solche Bestimmungen, um irgend genau zu sein, sehr umständlich und zeitraubend sein müssen; auch kann man ja dabei auf die große Menge von Salpeterverbindungen, welche in der Kammeratmosphäre vorhanden sind, nicht gut Rücksicht nehmen.

Der Temperatur der Schwefelsäurekammern wird von vielen Schwefelsäurefabrikanten die größte Aufmerksamkeit geschenkt, und glauben sie, daß ein regelmäßiger und guter Kammerbetrieb in erster Linie davon abhänge, die Temperatur immer möglichst gleichmäßig auf einer bestimmten Höhe zu halten, welche an verschiedenen Stellen des Systems verschieden ist. Diese Fabrikanten meinen, daß

nur bei ganz bestimmten, ziemlich engen Temperaturgrenzen die Bildung der Schwefelsäure in regelmäßiger und vollständiger Weise vor sich gehe. Es möchte aber scheinen, als ob dabei die Ursache mit der Wirkung verwechselt würde; dies geht schon daraus hervor, daß die französischen und englischen Fabriken, welche fast durchgängig ohne Thermometer arbeiten, ebenso gute Resultate als die deutschen aufzuweisen haben. Es ist ganz richtig, daß unter sonst gleichen Umständen, also wenn die nämliche Anzahl von Schwefel- oder Pyritbrennern das nämliche Kammersystem bedienen, und wenn das letztere durch ein Haus gegen das Wetter geschützt ist, die Schwankungen in der Kammertemperatur nicht sehr bedeutend sein werden. Die Wärmequellen sind ja immer vorhanden: die Hitze der Verbrennungsgase, diejenige des Wasserdampfes, die durch die chemische Reaction selbst entwickelte. Letzteres erweist sich z. B. schon daraus, daß man durch vermehrte Salpeterzufuhr die Temperatur der Kammer erhöhen kann. Diesem gegenüber steht hauptsächlich die Abkühlung durch die dünnen gutleitenden Kammerwandungen, daneben noch durch die entweichenden Gase und die abgezogene Bodensäure. Die Abkühlung durch die Kammerwände wird freilich nach der Jahreszeit sehr variiren, aber in der gleichen Jahreszeit, bei Vorhandensein eines Kammerhauses, nicht in bedeutendem Grade. Alle einen fehlerhaften Proceß bedingenden Ursachen: zu viel oder zu wenig Zug, zu viel oder zu wenig Dampf, zu wenig Salpeter wirken entweder direct, durch die eigene Hitze der Gase und des Dampfes oder indirect durch Störung der chemischen Processe auf die Temperatur der Kammern, und man kann insofern sagen, daß für ein gegebenes System, und bei einem und demselben äußeren Temperaturgrade, die Kammerwärme nur solche Schwankungen zeigen sollte, wie sie durch das immer stoßweise erfolgende Zuströmen von Röstgasen bei frischer Beschickung und durch die verschiedene Energie des Säurebildungsprocesses in verschiedenen Theilen der Kammer unvermeidlich sind. Die Schwankungen an einer und derselben Stelle durch die intermittirend größere oder kleinere Menge der Röstgase und durch die Aufgabe von frischem Salpeter, wo man nicht continuirlich mit Salpetersäure speist, wird nach der Größe des Kammersystemes verschieden sein, aber meist nicht über 3 bis 4° C. steigen. Viel erheblicher schon sind die Unterschiede zwischen verschiedenen Theilen des Systemes zu gleicher Zeit. In derselben Kammer ist die Decke nach den meisten Beobachtern immer wärmer als die unteren Theile, weil die heißen leichteren Gase natürlich zuerst dorthin strömen; die entgegengesetzten Beobachtungen von H. A. Smith sind von keiner mir bekannten Seite bestätigt worden. Ferner nimmt die Temperatur der einzelnen Kammern von vorn nach hinten, und natürlich noch mehr die der hinteren Kammern gegenüber den vorderen ab. Aber alle diese Unterschiede sollen freilich bei richtigem Gange constant bleiben. Die vorderste erste Kammer wird meist so heiß sein, daß man nicht längere Zeit die Hand darauf halten kann, etwa 50 bis 65° C.; bei Abwesenheit von Kühlröhren, Gloverthurm ꝛc. wird die Hitze so groß sein, daß man sie gar nicht berühren kann, ohne sich zu verbrennen; freilich wird dann auch die Kammer nicht sehr lange dauern. Die zweite Kammer wird meistens außen Blutwärme oder nicht viel darüber zeigen; die Thermometer mit Kugel innerhalb derselben schwanken von 40 bis 60°. Die dritte Kammer, wenn sie die letzte ist, wird außen der Hand gegenüber sehr wenig, oft gar keine

höhere Temperatur als die der äußeren Luft anzeigen; im Inneren schwankt sie von 40 bis 30° und darunter.

In der Außiger Fabrik zeigte im September die Vorkammer 60°, die große Kammer am Anfang 45°, am Ende 43°, die erste Nachkammer 30°, die letzte (ohne allen Dampf) 20°. Zu Oker zeigten nach Bräuning die Vorkammern im Winter zwischen 60 und 69°, die Hauptkammer im vorderen Theile 25 bis 31°, im hinteren Theile 19 bis 25°, in den Nachkammern 0 bis 10° C.; im Sommer stellt sich die durchschnittliche Temperatur um ca. $12^1/_2$° C. höher (sie ist in der Hauptkammer wohl zu gering!).

Die nun entstehende Frage aber: welches ist die absolute Temperatur, die an einer bestimmten Stelle des Kammersystems die günstigste für den Kammerproceß ist, kann nicht mit hinreichender Bestimmtheit beantwortet werden, weil die Angaben darüber gar zu abweichend lauten, selbst wenn man nur die publicirten berücksichtigt, und noch mehr, wenn man Privatbeobachtungen in Fabriken berücksichtigt, selbst wenn man die mit allen übrigen völlig im Widerspruche stehenden Ansichten von H. A. Smith (vergl. oben) ganz bei Seite läßt. Es ist wohl ziemlich sicher anzunehmen, daß es in der That eine Temperatur gebe, welche für die Schwefelsäurebildung die günstigste ist; aber welches diese Temperatur sei, darüber fehlen entscheidende Versuche, und ebenso darüber, in welchem Grade durch Aenderungen in der Normaltemperatur nach der einen oder der anderen Richtung hin das Ausbringen und der Salpeterverbrauch verändert werden. Gewöhnlich sieht man 45 bis 50° für die Normaltemperatur der Bleikammern an.

Nach Schwarzenberg (l. c. S. 353) ist eine Temperatur von bedeutend mehr als 60° in der Bleikammer zu verwerfen; denn es scheine dann Reduction der Stickstoffverbindungen zu Stickoxyd oder sogar zu Stickstoff stattzufinden. Auch Kuhlmann (vergl. Hasenclever, Hofmann's amtlicher Bericht 1875, I, S. 174) behauptet, daß schweflige Säure selbst schon bei gewöhnlicher Temperatur, in sehr erhöhtem Grade aber bei hohen Temperaturen, das Stickoxyd (also das niedrigste Oxyd des Stickstoffs, das überhaupt in der Bleikammer bestehen sollte) zu Stickstoff, vielleicht mit Stickoxydul als Zwischenstufe, reducirt.

Ueber den Unwerth seiner Versuche oder vielmehr Behauptungen werde ich mich bei Betrachtung des Gloverthurms äußern; aber es herrscht allerdings fast allgemeine Uebereinstimmung darüber, daß 60° die höchste Temperatur sei, welche den Kammern zuträglich ist, und daß man besser auf 50° oder noch weiter herunter geht.

Payen (Précis I, 321) giebt höhere Temperaturen für Thermometer, deren Kugel innerhalb der Kammer ist, nämlich 55 bis 60° als normal, variabel im Winter von 50 bis 70° und im Sommer von 65 bis 80°. Jedoch hält man selbst in Südfrankreich, nach Favre (Monit. Scient. 1876, 272), die Temperatur von 50° für die richtige, und findet den Kammerproceß schon gestört, wenn durch die Sommersonne die Kammerwände zu sehr erwärmt worden sind und die Temperatur auf 65° steigt.

Als untere Temperaturgrenze betrachtet Schwarzenberg (a. a. O.) in der ersten Kammer eine Temperatur von 40 bis 50° C. und er führt als Gründe dafür an, daß die gehörige Menge Wasser, welche zur Bildung von SO_4H_2 und $3H_2O$ erforderlich ist, sonst nicht im dampfförmigen Zustande erhalten werden

würde, sondern durch seine Condensation verdünnte Schwefelsäure entstehen und mit derselben Salpetersäure verdichtet, also für den Proceß nutzlos werden würde. In Uebereinstimmung damit habe man auch gefunden, daß beim Beginn des Betriebes einer Schwefelsäurefabrik der Proceß bei kalter Witterung langsamer in regelmäßigen Gang kommt als bei warmer, und daß bei bedeutender Abkühlung der Bleikammern, in Folge von kalter Witterung oder von Störungen des Processes, die producirte Schwefelsäure schwächer wird und Salpetersäure aufnimmt. In kalten Klimaten sei deshalb im Winter der relative Verbrauch an Salpetersäure größer als im Sommer. Diese Behauptung von Schwarzenberg kann ich aber weder aus eigener Erfahrung bestätigen, noch habe ich sie von anderen sehr erfahrenen Praktikern bestätigen hören. Wenn die Temperatur der Kammer nicht gerade so weit sinkt, daß Eis in ihr entsteht (wie es bei Nachkammern ohne Dampf vorkommen kann), so kann man keinen Mehrverbrauch an Salpeter im Winter constatiren. Im Gegentheil habe ich in sämmtlichen guten Fabriken, welche ich besucht habe, es bestätigt gefunden, daß man im Winter regelmäßig weniger Salpeter als im Sommer braucht, und daß man überhaupt in der ersteren Jahreszeit besser arbeitet.

Daß der Einfluß der Temperatur auf die Schwefelsäurebildung übrigens quantitativ nicht so erheblich sein könne, wie es gewöhnlich angenommen wird, scheint mit großer Wahrscheinlichkeit daraus hervorzugehen, daß verschiedene Fabriken bei ähnlichem System, Rohmaterial und anderen äußeren Umständen bei ziemlich verschiedenen Temperaturen arbeiten, ohne daß sich diese Unterschiede in ihrem Ausbringen und ihrem Salpeterverbrauch ausprägen. Selbst die besten englischen Fabriken arbeiten meist ohne Kammerthermometer, und gehen nur nach Betastung der Kammerwände; andererseits arbeiten sie fast sämmtlich mit im Freien stehenden, also sehr rapiden Temperaturenwechseln ausgesetzten Kammern, haben aber, bei sonst guter Leitung, ebenso gute Resultate wie die guten continentalen Fabriken. In meiner eigenen Erfahrung ist der Proceß bei ganz ungleichen Temperaturen doch gleich gut verlaufen. Im Allgemeinen hat man, bei genügendem Zuge, im Winter meist weniger Mühe mit der Kammerarbeit als im Sommer; doch wäre es viel zu weit gegangen, wenn man behaupten wollte, die Kammern arbeiteten um so besser, je kälter sie seien.

Daß die Höhe der Säureschicht am Boden der Kammer einen Einfluß auf die Vollständigkeit und Regelmäßigkeit des Kammerprocesses ausübt, ist zuerst von Bode in einer Anmerkung zu seiner Uebersetzung der Schrift von H. A. Smith (S. 103) ausgesprochen, und zwar von ihm als eine längst vielen Praktikern bekannte und auch von ihm vielfach bestätigte Erfahrung hingestellt worden. Auch der Verfasser kann sowohl aus seiner eigenen Erfahrung als aus der allgemeinen Ansicht der englischen Practiker die oben erwähnte Thatsache bestätigen, welche darauf hinauskommt, daß man, um das beste Ausbringen und den regelmäßigsten Kammergang zu Wege zu bringen, mit einem möglichst großen Bestande an Bodensäure in den Kammern arbeiten müsse. Ueber etwa 22 cm Höhe der Säureschicht hinaus vermochte der Verfasser keinen merklichen Unterschied in dem Processe mehr zu finden. Obwohl man durch einen hohen Säurestand den für die Gase bleibenden Kammerraum etwas verkleinert,

so steht doch die Thatsache fest, daß man dabei besser arbeitet. Eine Erklärung für diese That steht aber noch aus.

Dieses Capitel kann am besten wieder mit einem Citate aus Schwarzenberg (S. 383) beschlossen werden:

„Durch die in diesem Abschnitt empfohlenen Beobachtungen und Untersuchungen, verbunden mit fortwährender Controle über den Zug und die Temperatur, wird es möglich gemacht, den Gang des Processes stets genau zu beurtheilen und normal zu erhalten. Eintretende Störungen lassen sich anfangs durch Aufhebung ihrer Ursachen beseitigen, und dies wird durch Zuführung einer vergrößerten Menge von Salpetersäure noch erleichtert. Wenn aber Störungen des Processes längere Zeit fortdauern, so wird deren Beseitigung in dem Maße schwieriger, als sich, durch Verminderung der Schwefelsäurebildung, die relative Menge der schwefligen Säure im Gasgemenge über das normale Verhältniß hinaus vermehrt. Dadurch entsteht Hemmung des Luftzuflusses und in Folge davon steigert sich die Temperatur des Schwefelbrenners fortwährend, bis endlich Sublimation von Schwefel eintritt. Wenn die Störung einmal bis zu diesem Grade fortgeschritten ist, so bleibt nichts Anderes übrig, als die Arbeit eine Zeit lang zu unterbrechen, und dieselbe mit Vermeidung der Fehler, welche den schlechten Gang verursacht haben, von Neuem zu beginnen.

Bei der Ueberwachung des Processes darf man niemals vergessen, daß ein und dasselbe Symptom durch verschiedene Ursachen hervorgerufen werden kann. So kann die Abnahme der Stärke der sich bildenden Schwefelsäure sowohl durch Verminderung ihrer Production als auch durch Vermehrung der Menge des Wasserdampfes in Folge zu starker Heizung verursacht werden. Eine Hemmung des Zugs kann ebensowohl durch Abnahme der Schwefelsäurebildung als auch durch atmosphärische Einflüsse oder durch Verstopfung der Röhren und Canäle, die zur Führung der Gase dienen, hervorgebracht werden. Die Umwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure wird durch Mangel an Luft in Folge eines zu geringen Zuges und auch durch großen Ueberschuß von Luft in Folge eines zu starken Zuges beeinträchtigt. Derselbe Fehler entsteht nicht nur in Folge eines Ueberschusses von Wasserdampf, durch dessen Verdichtung aus dem Gasgemenge Salpetersäure niedergeschlagen wird, sondern auch durch Mangel an Wasserdampf, wodurch dem Gasgemenge salpetrige Säure in Verbindung mit Schwefelsäure als sogenannte Bleikammerkrystalle entzogen wird, und in allen diesen Fällen nimmt die Stärke der entstehenden Schwefelsäure ab. Gerade darin, daß bei der Bereitung der Schwefelsäure eine gewisse Wirkung durch mehrere verschiedene Ursachen hervorgebracht werden kann, liegt der Grund, weshalb diese Fabrikation als einer der schwierigsten chemischen Industriezweige betrachtet wird, der für manche Praktiker noch jetzt in solches Dunkel gehüllt ist, daß sie die Absurdität begehen können, sogar in technischen Schriften von Krankheiten der Bleikammern zu sprechen“.

Es sei dem nur hinzugefügt, daß die beste und stichhaltigste Controle des Kammerprocesses schließlich durch das Ausbringen an Schwefelsäure und den Salpeterverbrauch geboten wird, welche beiden wöchentlich einmal ermittelt

werden sollten. Es wird darüber unter dem Capitel „Betriebsresultate" das Nähere folgen.

Es darf aber nicht unerwähnt bleiben, daß Mactear (Director der Tennant'schen Fabrik) diese Controle für ungenügend hält, und statt derselben diejenige durch directe Bestimmung des Schwefelverlustes in den Austrittsgasen anwendet (Chem. News XXXVI, 49). Ich habe in Dingl. Journ. CCXXVI, 167 nachgewiesen, daß Mactear's Berechnung viel zu complicirt ist und wegen der großen Fehlerquellen verhältnißmäßig wenig Werth hat. Immerhin ist aber eine Controle des Kammerganges durch Bestimmung der entweichenden Schwefelverbindungen sehr wünschenswerth, und kann mit passenden Absorptionsvorrichtungen ohne große Schwierigkeit erreicht werden, indem man continuirlich eine kleine Quantität der Austrittsgase absaugt und nach Absorption der Schwefelverbindungen mit einer Gasuhr oder auch einfach einem großen graduirten Aspirator mißt. Am einfachsten ist es wohl die Gase durch Natronlauge zu aspiriren, diese mit schwefelsäurefreier Chamäleonlösung zu versetzen, bis eben eine röthliche Färbung eintritt, und die entstandene Schwefelsäure in gewöhnlicher Weise zu bestimmen; es kommt dabei nicht darauf an, daß in der Natronlauge schon während der Absorption ein Theil des Sulfits in Sulfat übergeht. Zur Berechnung der gefundenen Menge auf den verbrannten Gesammtschwefel kann man sich des Sauerstoffgehaltes der Austrittsgase bedienen, welcher durch eine Reihe von Analysen, besser noch in einer durchschnittsprobe, des ganzen Tages (s. o.), besonders bestimmt werden muß. Man kann dabei folgende Formel anwenden:

$$(20{,}95 - a) \times 0{,}009637 \times \frac{1}{1{,}00367\, t} \times \frac{h}{760} = x,$$

deren Herleitung ich in Dingl. Journ. CCXXVI, 634 gegeben habe. Es bedeutet darin a den Sauerstoffgehalt des Austrittsgases in Procenten, t die Temperatur derselben, h den Luftdruck in Millimeter, x die Menge des gesammten verbrannten Schwefels in Gramm pro Liter der Austrittsgase; wenn man die wirklich gefundene Menge damit vergleicht, so ergiebt sich die Procentzahl des Verlustes von selbst. Die Correctur für den Barometerstand kann an den meisten Orten als unwesentlich fortgelassen, diejenige für die Temperatur durch die bekannten Tabellen erleichtert werden; dagegen wird man beachten müssen, daß nur der Kammergang selbst auf die beschriebene Weise controlirt wird, und eine bedeutende Menge Schwefel in den Abbränden verloren gehen kann.

In ganz ähnlicher Weise kann man auch die entweichenden Salpeterverbindungen nachweisen; hier ist aber eine wirklich brauchbare quantitative Bestimmung schon mit großen Schwierigkeiten verbunden, weil der Procentgehalt der entweichenden Gase dann so ungemein gering und das Stickoxyd an sich nicht leicht zu absorbiren ist. Man hat dazu Kaliumpermanganat und Wasserstoffsuperoxyd vorgeschlagen.

Zehntes Capitel.

Die Wiedergewinnung der Salpetergase.

Die Wiedergewinnung der Stickstoffverbindungen, welche in dem aus der letzten Kammer noch austretenden Gasgemisch von Stickstoff und etwas überschüssigem Sauerstoff vorhanden sind, ist schon oben als eine für die rationelle Schwefelsäurefabrikation durchaus nöthige Maßregel erwähnt worden, welche nicht nur zwei Drittel des Salpeters, sondern auch ganz erheblich (ein Viertel bis ein Drittel) des Kammerraumes erspart, das Ausbringen an Schwefelsäure erhöht und das Entweichen von sauren Dämpfen in die äußere Luft verhindert. Es existiren dafür mehrere Wege, welche sämmtlich, mit Ausnahme einer einzigen Methode, nur eine kurze Besprechung verdienen. Die einzige wirklich durch die große Fabrikpraxis bewährte und, nach merkwürdig langer Zeit, aber schließlich ganz allgemein von allen gut geleiteten Fabriken eingeführte Methode ist die von Gay-Lussac schon 1827 vorgeschlagene, nämlich die Absorption der Salpetergase durch starke Schwefelsäure.

Nur in dem Vaterlande Gay-Lussac's hat man sein Verfahren noch nicht hinreichend gewürdigt, und wird in Südfrankreich noch immer in der Regel ohne Wiedergewinnung der salpetrigen Säure gearbeitet, wenn man dem Berichte von Favre trauen darf (Monit. Scient. 1876, 273), der selbst Dirigent einer südfranzösischen Fabrik ist, und so schreibt, als ob die Gase dort regelmäßig direct aus der letzten Kammer in die Atmosphäre geführt würden. Jedenfalls ist dies noch in einer größeren Anzahl französischer Fabriken der Fall.

Wir müssen zunächst nun das Verhalten der Schwefelsäure zu den Oxyden des Stickstoffs besprechen. Dies ist von einer großen Anzahl von Chemikern, theilweise des ersten Ranges, untersucht worden, aber erst die Arbeiten von R. Weber in den Jahren 1862 bis 1867 haben die Sache vollkommen klargelegt und bilden die Basis unserer jetzigen Kenntnisse über diesen Gegenstand; sie sind theils im Journ. f. prakt. Chemie (LXXXV, 423; C, 37), theils in Poggendorff's Annalen (CXXIII, 341; CXXVII, 543; CXXX, 277), theils in Dingler's Journal (CLXVII, 453) publicirt worden, und in den Wagner'schen Jahresberichten für 1862, S. 208; 1864, S. 157; 1866, S. 114; 1867, S. 166 resumirt worden. Eine andere höchst wichtige Arbeit darüber verdanken wir Cl. Al. Winkler (Untersuchungen über die chemischen Vorgänge in den Gay-Lussac'schen Condensations-Apparaten der Schwefelsäurefabriken. Freiberg 1867, kurzer Auszug daraus in Wagner's Jahresb. 1867, 174). Noch neueren Datums sind die Arbeiten von Rammelsberg (Ber. d. deutsch.-chem. Ges. 1872,

S. 310; Wagner's Jahresber. 1872, S. 250) und von Michaelis und Schumann (Ber. d. deutsch.-chem. Ges. 1874, S. 1075; Wagner's Jahresber. 1875, S. 335); diese letzteren haben für die Verbindung, welche uns hauptsächlich beschäftigen wird, und welche man früher nur unter dem Trivialnamen „Bleikammerkrystalle“ kannte, den wissenschaftlichen, ihrer wahrscheinlichen Constitution entsprechenden Namen „Nitrosulfonsäure“ eingeführt. Die älteren Arbeiten von Clément-Desormes, Dalton, Davy, Berzelius, Gay-Lussac, W. Henry, Gaultier de Claubry, de la Provostaye, A. Rose, Koene, Weltzien, Rebling, Müller haben dadurch nur mehr historisches Interesse.

Wenn wir die einzelnen Oxyde des Stickstoffs durchgehen, so steht es zunächst fest, daß das Stickoxydul, N_2O, ebensowenig wie der Stickstoff selbst, von Schwefelsäure irgend absorbirt wird. Von vornherein wird also aller Salpeter, aus dem in den Bleikammern Stickoxydul entstanden ist, definitiv verloren gehen. Das Stickoxyd, NO, sollte nach Henry und Plisson bei längerer Berührung mit Vitriolöl von diesem unter Bildung von Salpetrig-Pyroschwefelsäureanhydrid (s. u.) absorbirt werden; aber schon Berzelius, Gay-Lussac und viele Andere haben diese Angabe widerlegt, namentlich aber auch Winkler (a. a. O., S. 58). Daraus folgt, daß auch derjenige Theil der Salpeterverbindungen von der Schwefelsäure des Absorptionsapparates nicht zurückgehalten wird und unabsorbirt entweicht, welches bis zu Stickoxyd reducirt ist, und dies beweist wieder die Nothwendigkeit eines Sauerstoffüberschusses in den austretenden Kammergasen, weil nur dadurch das Vorhandensein von erheblicheren Mengen von Stickoxyd in denselben unmöglich gemacht wird. Spuren von Stickoxyd können übrigens selbst bei Anwesenheit von Sauerstoff der Oxydation entgehen.

Bei Gegenwart von Sauerstoff wird das Stickoxyd von Schwefelsäure absorbirt (Bussy, Winkler u. A.); aber alsdann handelt es sich gar nicht mehr um Stickoxyd, sondern um salpetrige Säure, und Winkler hat nachgewiesen, daß die Gegenwart des Vitriolöls es gerade bedingt, daß nicht mehr Sauerstoff aufgenommen wird, als zur Bildung von salpetriger Säure nothwendig ist, welche sich dann mit der Schwefelsäure unter Wasserabspaltung zu Nitrosulfonsäure verbindet: $2\,SO_2(OH)_2 + N_2O_3 = 2\,SO_2(OH)(NO_2) + H_2O$.

Die salpetrige Säure (bekanntlich ist nur ihr Anhydrid, N_2O_3, frei erhalten worden; das Hydrat, NO.OH, ist nur hypothetisch), ebenso wie die Untersalpetersäure, NO_2 oder N_2O_4, lösen sich in Schwefelsäure auf, so lange diese nicht über einen bestimmten Grad hinaus verdünnt ist (s. u.) und bilden dabei die schon als Nitrosulfonsäure bezeichnete Verbindung $SO_2(OH)(NO_2)$ *) nach folgenden Gleichungen:

$$\text{I}\quad 2\,SO_2(OH)_2 + N_2O_3 = 2\,SO_2(OH)(NO_2) + H_2O \text{ und}$$
$$\text{II}\quad SO_2(OH)_2 + N_2O_4 = SO_2(OH)(NO_2) + NO_2.OH,$$

also die salpetrige Säure mit bloßer Abspaltung von Wasser, die Untersalpeter-

*) Nach C. A. Winkler (s. u.) löst sich die Untersalpetersäure als solche, ohne Veränderung, in 66grädiger Säure auf; hierüber mehr weiter unten.

säure aber mit gleichzeitiger Bildung von Salpetersäure, welche in der Schwefelsäure ebenfalls aufgelöst bleibt. Nach Rammelsberg (a. a. O.) kann aber bei salpetriger Säure, wenn sie im Ueberschuß angewendet wird, auch folgende Reaction eintreten:

III. $SO_2(OH)_2 + 2\,N_2O_3 = SO_2(OH)(NO_2) + NO_2.OH + 2\,NO$,
also neben der Nitrosulfonsäure noch Salpetersäure und Stickoxyd gebildet werden. (Nach Versuchen von mir reducirt umgekehrt das Stickoxyd die Salpetersäure in schwefelsaurer Lösung zu Nitrosulfonsäure.)

Die Nitrosulfonsäure wird als Krystallmasse bei Vereinigung von Salpetrigsäure-Anhydrid mit Vitriolöl erhalten (Weltzien); als Lösung in Schwefelsäure dagegen bei Vorhandensein von nicht zu viel Wasser; eine solche bleibt auch zurück beim Erhitzen eines Gemisches von Vitriolöl mit concentrirter Salpetersäure (A. Rose). Sie wird auch gebildet aus Schwefelsäure-Anhydrid und den Oxyden des Stickstoffs bei Gegenwart von Wasser (Doebereiner, Gaultier de Claubry, Kuhlmann). Viel wichtiger aber ist ihre Bildung aus schwefliger Säure und den Oxyden des Stickstoffs bei Gegenwart von Wasser, oder von Wasser und Sauerstoff. Bei Abwesenheit von Wasser wirkt schweflige Säure, sei es als Gas oder als Flüssigkeit (bei — 20°), weder auf Stickoxyd noch auf die durch Zutritt von Luft dazu erzeugte Untersalpetersäure; eine kleine Menge von Wasser bewirkt jedoch die Bildung von Krystallen der Nitrosulfonsäure (Davy, Gaultier de Claubry, Winkler); dies kann auch gar nicht anders sein, da zur Constitution der Verbindung Hydroxyl erforderlich ist. Dieses ist eben gerade die Art und Weise, auf welche die Kammerkrystalle in der Bleikammer entstehen.

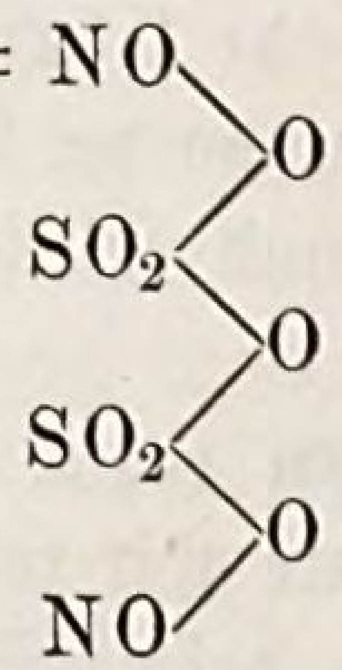
Winkler hat bewiesen (a. a. O., S. 14), daß auch bei Gegenwart von Feuchtigkeit schweflige Säure mit reiner salpetriger Säure keine Kammerkrystalle giebt; wohl aber entsteht dabei Stickoxyd; auch aus Untersalpetersäure und schwefliger Säure, wenn ganz trocken, entstehen sie nicht, wohl aber, wenn auch nur ein Tropfen Wasser dazukommt. Winkler benutzt dieses Verhalten, um salpetrige Säure von Untersalpetersäure zu unterscheiden, da erstere in einer Kohlensäureatmosphäre auch bei Gegenwart von Feuchtigkeit mit schwefliger Säure keine Kammerkrystalle giebt, wohl aber letztere.

Dem Obigen widerspricht es auch nicht, daß man die Krystalle aus trockener SO_2 und NO_2 bei Gegenwart von etwas Vitriolöl (Weber) oder aus schwefliger Säure und Salpetersäurehydrat (Sestini) erhält. Die Versuche von H. A. Smith sollen das Gegentheil beweisen (siehe in Bode's Uebersetzung, S. 27 ff.), nämlich daß trockene schweflige Säure und „salpetersaure Gase" in einem vollkommen trockenen Gefäße schon eine Einwirkung zeigen, aber „viel schneller bei Einführung eines Tropfen Wassers" (nach seiner Beschreibung wären ja die „trockenen salpetersauren Gase" aus Schwefelsäure und Natriumnitrat dargestellt, enthielten also mindestens Salpetersäurehydrat!); die dabei entstehenden Krystalle seien aber nicht die gewöhnlichen Kammerkrystalle, sondern Schwefelsäureanhydrid (!), da sie, wie die Krystalle der Schwefelsäure, mehr nadelförmige Gestalt zeigten (Smith hat augenscheinlich nie die prachtvollen Strahlenbüschel von Kammerkrystallen gesehen, welche sich so leicht als Vorlesungsversuch

erzeugen lassen), da sie, der Luft ausgesetzt, ziemlich lange unverändert geblieben seien (was eben Kammerkrystalle bei nicht sehr feuchter Luft leicht thun, und als ob Schwefelsäureanhydrid nicht viel mehr zerfließlich wäre, als Kammerkrystalle!) und da sie, mit Wasser in Berührung gebracht, sich ohne Entwickelung von nitrosen Gasen auflösten (was bei großen Mengen von Wasser eben auch bei Nitrosulfonsäure nach Fremy und eigenen Beobachtungen nicht eintritt). Eine specielle Widerlegung seiner in ganz roher Weise ausgeführten Versuche ist schon darum unnöthig, weil er, wie man sieht, für seine eigenen von denen aller anderen Chemiker abweichenden Behauptungen keinen Schatten eines wissenschaftlich brauchbaren Beweises beigebracht hat.

Nach Winkler (a. a. O., S. 15) geben also Dämpfe von salpetriger Säure mit überschüssiger schwefliger Säure und Wasser bei Ausschluß von Sauerstoffgas durchaus keine Kammerkrystalle, sondern entfärben sich unter Bildung von Stickoxyd und Schwefelsäure; bei Zutritt von Sauerstoff (oder Luft) entstehen augenblicklich die Kammerkrystalle; ebenso wenn Untersalpetersäure bei Gegenwart von Wasser mit schwefliger Säure zusammenkommt, wie es alle anderen Forscher gefunden haben.

Es giebt auch eine, schon oben erwähnte, wasserstofffreie Verbindung ähnlicher Art, das Salpetrig-Pyroschwefelsäureanhydrid von der Formel:

$N_2O_3, 2\,SO_3 =$ 

jedoch entsteht diese z. B. nur aus flüssigem Schwefligsäureanhydrid und Untersalpetersäure in der Kälte unter Druck (Provostaye), oder aus Schwefelsäureanhydrid mit getrocknetem Stickoxyd (H. Rose), oder aus Schwefelsäureanhydrid und Untersalpetersäure beim Erhitzen (Weber), kann also in der Schwefelsäurefabrikation gar nicht in Frage kommen.

Ebensowenig ist dies der Fall mit der von R. Weber (Pogg. Ann. CXLII, S. 602; Wagner's Jahresb. f. 1871, S. 219) durch Einleiten von Schwefelsäureanhydrid in concentrirteste Salpetersäure dargestellten Verbindung, welcher er die empirische Formel $N_2O_5, 4\,SO_3, 3\,H_2O$ giebt.

Am leichtesten werden die Kammerkrystalle rein dargestellt, indem man, nach Weber, schweflige Säure in gut abgekühlte rauchende Salpetersäure leitet, bis die Masse breiartig erstarrt ist, nicht aber bis zur völligen Zersetzung der Salpetersäure, und die Krystallmasse dann auf einem Ziegelstein unter einer Glocke neben Vitriolöl trocknet. Sie bildet, auf diese Weise erhalten, oder auch, wie man sie in den Verbindungsröhren von Bleikammern und an anderen Stellen, wo es an Dampf fehlt, findet, vierseitige Säulen oder gerade rhombische Krystalle, erscheint aber bei Darstellung im Kleinen meist als blätterige, federartige, oder körnig-krystallinische Masse, welche farblos und durchscheinend ist.

Ihr Schmelzpunkt wird von Weltzien auf 73°, von Gaultier de Claubry auf 120 bis 130° angegeben; jedenfalls zersetzen sie sich schon vor dem Schmelzen theilweise unter Ausgabe rother Dämpfe.

Ueber die Zusammensetzung der Bleikammerkrystalle hat früher Unsicherheit geherrscht, ob sie, um nach den älteren Formeln zu reden, eine Verbindung von Schwefelsäure mit Untersalpetersäure oder mit salpetriger Säure seien. Noch R. Müller (Ann. Pharm. CXXII, 1; Wagner's Jahresb. 1862, 207) sprach sie für das erstere an; R. Weber dagegen bewies 1862 und noch schärfer im folgenden Jahre, daß ihnen die Formel nach der zweiten Annahme zukommen müsse, indem er alle einzelnen Bestandtheile nach unzweideutigen Methoden bestimmte. Seine Resultate waren:

	Moleculargewicht	berechnet	gefunden	
$2\,SO_3$	160	62,99	63,90	64,00
N_2O_3	76	29,92	27,14	27,96
H_2O	18	7,09	9,50	10,50
$2\,SO_3, N_2O_3, H_2O$	254	100,00	100,54	102,46

Diese Formel ist auch von Michaelis und Schumann (a. a. O.) bestätigt worden, welche zugleich aus den Zersetzungsproducten mit Phosphorsuperchlorid bewiesen, daß die Verbindung, nach Halbirung obiger Formel, als Nitrosulfonsäure, $SO_2\left\langle\begin{matrix}OH\\NO_2\end{matrix}\right.$, angesehen werden müsse, also als Schwefelsäure, in der ein Hydroxyl durch die Nitrogruppe, oder als Salpetersäure, in der das Hydroxyl durch die Sulfongruppe ersetzt ist.

Die Kammerkrystalle werden durch wenig Wasser nicht verändert, wenn sie solches an feuchter Luft aufnehmen, und zerfließen darin nach einiger Zeit; dagegen in tropfbar flüssigem Wasser lösen sie sich rasch unter Entwickelung von Wärme und Stickoxyd zu verdünnter Schwefelsäure, welche noch viel Stickoxyd beim Kochen entwickelt; beim Eintragen in viel Wasser lösen sie sich ohne Gasentwickelung (Fremy). Welches der Vorgang dabei im Einzelnen ist, darüber sind von W. Henry, A. Rose, Thomson u. A. sehr widersprechende Angaben gemacht worden, und erst durch von Rammelsberg (a. a. O.) veranlaßte Versuche von Philipp ist dieser Gegenstand ins Klare gesetzt worden. Er hat bewiesen, daß beim Auflösen der Kammerkrystalle in Wasser ein Viertel ihres Stickstoffgehaltes als Stickoxyd entweicht; der Rest des Stickstoffes bleibt in Lösung neben der Schwefelsäure und zwar zum Theil als salpetrige Säure, zum Theil als Salpetersäure; in der Kälte ist das Verhältniß 20 Salpetersäure auf 80 salpetrige Säure; aller Wahrscheinlichkeit nach vertheilen sich also die 11 Procent Stickstoff, welche die Kammerkrystalle enthalten, beim Auflösen in Wasser zu $^1/_4$ auf Stickoxyd, $^5/_8$ auf salpetrige Säure und $^1/_8$ auf Salpetersäure.

Während also gewöhnlich die Zersetzungsgleichung der Kammerkrystalle mit Wasser so angegeben wird:

$$2\,SO_2(OH)(NO_2) + H_2O = 2\,SO_2(OH)_2 + N_2O_3$$

kann man aus den Rammelsberg'schen Resultaten folgende Gleichung ableiten:

$$16\,SO_2(OH)(NO_2) + 9\,H_2O = 16\,SO_2(OH)_2 + 4\,NO$$
$$+ 2\,NO_2(OH) + 5\,N_2O_3.$$

Die einfachere Gleichung genügt jedoch zur Versinnlichung der Vorgänge in den Kammern in den meisten Fällen.

Von noch unmittelbarerem Interesse für uns ist das Verhalten der Nitrosulfonsäure zu Schwefelsäure. In concentrirtem Vitriolöl lösen sich die Krystalle leicht und unzersetzt, und diese Lösung hat sogar solche Beständigkeit, daß sie destillirt werden kann, ohne salpetrige Säure zu verlieren, während doch die isolirten Krystalle schon bei gelinder Erwärmung zersetzt werden; zur Hälfte destillirt, bleibt ein an salpetriger Säure reicherer Rückstand. Man kann Lösungen von 1,9 Vol.-Gewicht erhalten; sie entwickeln mit Wasser Stickoxyd, entzünden Phosphor bei 62°, oxydiren Schwefel beim Destilliren, auch viele Metalle unter Entwickelung von Stickoxyd; mit schwefelsaurem Ammoniak auf 160° erhitzt, entwickeln sie Stickgas. Diese Lösung von Nitrosulfonsäure in englischem Vitriolöl von 66° B. wird auch bei anhaltendem Durchleiten von trockener schwefliger Säure nur unvollständig zersetzt, und Zusatz von Wasser giebt alsdann noch durch Entwickelung von braunen Dämpfen die Anwesenheit von salpetriger Säure zu erkennen. Daher kommt auch das den Fabrikanten wohl bekannte Factum, daß eine mit salpetriger Säure verunreinigte concentrirte Schwefelsäure durch schweflige Säure nur schwierig zu reinigen ist. In der Wärme zersetzt schweflige Säure die Bleikammerkrystalle unter Entwickelung von Stickoxydul (Frémy). Weitere Angaben über das Verhalten der schwefligen Säure zu der Lösung von Bleikammerkrystallen in Schwefelsäure, der „Nitrose", werden bei Betrachtung des Vorganges im Gloverthurme gemacht werden. Es ist bemerkenswerth, und für die Praxis der Schwefelsäurefabrikation von größter Wichtigkeit, daß selbst verdünntere Schwefelsäuren von 1,7 bis 1,55 die Krystalle in der Kälte unzersetzt lösen; die Zersetzung hebt erst an, wenn die Dichte der verdünnten Säure auf 1,55 bis 1,50, also unter die Dichte der gewöhnlichen Kammersäure gesunken ist (Weber). Solche verdünnte Lösungen entstehen nun, wenn man Untersalpetersäure zu verdünnter Schwefelsäure setzt, nach der Gleichung II auf S. 346, und gerade dieses Verhältniß tritt ja im Kammerproceß stets ein. Fügt man, nach Weber, Untersalpetersäure, welche durch gelindes Erwärmen von rauchender Salpetersäure bereitet, also jedenfalls noch salpetersäurehaltig war, zu Schwefelsäuren von verschiedener Concentration, so zeigt sich Folgendes: Englische Schwefelsäure und Säure von 1,7 nimmt dieselbe auf, ohne sich zu färben. Säure von 1,55 wird gelb; die Untersalpetersäure ist also hier wahrscheinlich zum großen Theil absorbirt, wie von dem Salpetersäurehydrat, und nicht eine Spaltung nach der obigen Gleichung II (S. 346) eingetreten, während man dieses bei den stärkeren Säuren annehmen muß. Säure von 1,49 färbt sich grüngelb; solche von 1,41 intensiv grün; solche von 1,31 dagegen färbt sich blau und entbindet Stickoxydgas, das bei gelindem Erwärmen unter heftigem Schäumen entweicht. (Es ist wohl jedenfalls anzunehmen, daß die Zersetzung hier schon

nach derselben Gleichung vor sich geht, welche Rammelsberg für die Zersetzung der Kammerkrystalle mit Wasser aufgestellt hat (vergl. S. 350). Schwächere Säuren werden nur vorübergehend gefärbt. Demnach würde anzunehmen sein, daß Säuren von 1,8 bis 1,7 die Untersalpetersäure unter Erzeugung von Nitrosulfonsäure aufnehmen, schwächere Säuren sie einfach absorbiren und die stärker verdünnten sie unter Bildung von Stickoxyd, salpetriger Säure (und Salpetersäure, nach Rammelsberg) zersetzen. Die Einwirkung der schwefligen Säure auf diese Gemische ist je nach der Concentration verschieden. Die Lösung der Kammerkrystalle in englischer Schwefelsäure wird dadurch, wie oben erwähnt, selbst nach längerem Durchstreichen nur unvollkommen zersetzt; dagegen wird das gelbe Gemisch von 1,55 specif. Gewicht und die gefärbten verdünnteren Säuren unter heftigem Schäumen mit Entbindung von Stickoxydgas zersetzt. Es wird sich bald zeigen, wie alle diese Verhältnisse bei der Wiedergewinnung der Salpetergase in der Praxis mitspielen, wo es darauf ankommt, die Gase erst durch Schwefelsäure von 1,7 zu absorbiren, und dann aus dieser Lösung wieder zu entbinden.

Nach Winkler (a. a. O.) ist jedoch das Verhalten der flüssigen Untersalpetersäure verschieden von dem, welches Weber beschreibt. Sie soll sich zwar mit Schwefelsäure bis zu 60° B. herab mischen lassen, aber eine Lösung geben, welche von der Lösung der Bleikammerkrystalle in Schwefelsäure ganz verschieden ist; die mit Untersalpetersäure gemengte Schwefelsäure sei nämlich gelbroth und stoße fortwährend rothe Dämpfe aus. Beim Erhitzen brause sie auf und entwickele stürmisch gasförmige Untersalpetersäure; wenn das Gemenge mit 60grädiger Schwefelsäure bereitet war, so verflüchtige sich die N_2O_4 dabei vollständig weit unter dem Siedpunkte der Schwefelsäure, so daß der mit Wasser verdünnte Rückstand Chamäleon nicht mehr entfärbt. Wenn man dagegen 66grädige Säure zur Auflösung genommen hat, so giebt die Flüssigkeit zwar auch beim Erhitzen den größten Theil ihrer Untersalpetersäure ab; das Zurückbleibende verhält sich aber wie eine Lösung von Bleikammerkrystallen in Schwefelsäure, und giebt beim Vermischen mit Wasser rothe Dämpfe aus, welche sich dadurch als salpetrige Säure, und nicht als Untersalpetersäure, charakterisiren, daß sie mit feuchter schwefliger Säure keine Bleikammerkrystalle bilden.

Es bestehen zwischen den Angaben von Weber und denen von Winkler, namentlich über das Verhalten der Untersalpetersäure, einige wesentliche Verschiedenheiten, welche noch durch weitere Untersuchungen aufgeklärt werden müssen.

Vermischt man concentrirte Schwefelsäure mit ein wenig concentrirter Salpetersäure und leitet in das Gemisch schwefligsaures Gas, so wird die Salpetersäure in der Kälte nur zu salpetriger Säure reducirt, welche mit der Schwefelsäure verbunden bleibt; diese Verbindung widersteht dann der ferneren Einwirkung der schwefligen Säure, wie die aus concentrirter Schwefelsäure und Bleikammerkrystallen bereitete Lösung. Dagegen werden verdünntere Gemische von Schwefelsäure und Salpetersäure, unter 1,7 specif. Gewicht, nach Maßgabe ihrer Verdünnung mehr oder weniger leicht von schwefliger Säure zersetzt. Diese Beobachtungen Weber's kommen auch bei der Erklärung des Schwefelsäure-

Kammerprocesses und bei derjenigen des Glover-Thurm-Processes in Betracht, wie wir später sehen werden.

Aus obigen theoretischen Ausführungen geht hervor, daß sämmtliche Oxyde des Stickstoffs bis hinunter zur salpetrigen Säure von Schwefelsäure, welche ein Vol.-Gewicht von 1,7 oder mehr hat, mit Leichtigkeit, von schwächeren Säuren weniger leicht, von solchen unter 1,5 specif. Gewicht gar nicht mehr absorbirt werden. Dagegen wird weder Stickoxyd, noch Stickoxydul von Schwefelsäure aufgenommen. Man hat somit in der ziemlich concentrirten Schwefelsäure ein Mittel, welches es gestattet, den aus den Kammern entweichenden Gasen die in ihnen enthaltenen Stickstoffsäuren (Salpetergase) zu entziehen; als zweiter Theil des Processes muß dann ein Verfahren folgen, um die mit Salpetergasen beladene Schwefelsäure, welche in der Technik gewöhnlich als „nitrose Schwefelsäure" oder noch kürzer als „Nitrose" bezeichnet wird, wieder der Stickstoffverbindungen zu berauben. Wir müssen beide Theile hinter einander beschreiben.

Bei weitem der gewöhnlichste Apparat zum Aufhalten der Salpetergase vermittelst concentrirter Schwefelsäure ist der von Gay-Lussac 1827 dazu zuerst angewendete Kokes-Thurm, welcher mit vollstem Rechte allgemein mit dem Namen seines Erfinders bezeichnet wird. Die Leichtigkeit, mit welcher man durch Hülfe dieses Apparates nicht allein mindestens zwei Drittel des sämmtlichen Salpeters ersparen, sondern auch noch andere sehr bedeutende Vortheile erzielen kann (vergl. S. 334), hätte, wie man meinen sollte, kurze Zeit nach Bekanntwerden der Erfindung eines so berühmten Chemikers zu ihrer allgemeinen Einführung führen sollen. Aber höchst merkwürdiger Weise wurde nicht nur Gay-Lussac's Erfindung überhaupt im Jahre 1842 zum ersten Male (in Chauny) ausgeführt, sondern man mußte auch noch vierzig Jahre nach seiner Erfindung sagen, daßdie Mehrzahl der Schwefelsäurefabriken den Gay-Lussac'schen Apparat, oder überhaupt irgend welchen Salpetergas-Aufhalter, nicht besaßen, und daß manche, die ihn früher angelegt hatten, ihn sogar wieder abgeschafft hatten!

Die Schuld daran trug der Umstand, daß man damals nur die Denitrirung der Nitrose durch Verdünnung kannte, und daß man meinte, die Kosten der Concentration, der Säurehebung ꝛc. betrügen beinahe ebenso viel als die Ersparniß an Salpeter. Daß eben diese, welche man übrigens meist zu gering (auf die Hälfte) anschlug, nicht der einzige Vortheil des Absorptionsthurmes sei, das wollte damals den Fabrikanten nicht einleuchten. Erst die große Theuerung des Chilisalpeters, welche vor einem Decennium eintrat, führte wieder auf den Gegenstand zurück, und da man auch um diese Zeit auf dem Continent die Zusammensetzung der Kammergase, den Kammerraum ꝛc. genauer zu studiren anfing, wobei die Vortheile eines Ueberschusses von Salpetergasen in den Kammern, damit also zugleich des Absorptionsapparates für diesen Ueberschuß, in die Augen sprangen, so begann man solche Thürme wieder anzulegen, um so mehr als einzelne Fabriken dieselben überhaupt nie aufgegeben hatten und sich dabei sehr gut standen.

In England, wo man sich weniger mit der Theorie befaßte, war inzwischen eine andere praktische Erfindung gemacht worden, welche die einzige wesentliche Schattenseite des Gay-Lussac'schen Absorptionsthurmes, die Nothwendigkeit

der Säureconcentration, vollständig aus dem Wege schafft, nämlich der Gloverthurm. Während vor zehn Jahren noch im Verhältniß höchst wenige Fabriken in England überhaupt ihre Salpetergase absorbirten, haben sich während des letzten Decenniums allmälig alle größeren und besseren Fabriken dazu entschlossen, den Gay-Lussac'schen Absorptionsthurm, und zwar so gut wie immer verbunden mit dem Glover'schen Denitrirungsthurm, einzuführen. Daß es noch einzelne Ausnahmen geben mag, ist sehr wahrscheinlich; wir reden aber hier nur von einigermaßen rationell geleiteten Fabriken. So absprechend und zugleich so völlig unbekannt mit dem Wesen des Gay-Lussac-Apparates, wie dies z. B. H. A. Smith noch im Jahre 1873 war (s. Bode's Uebersetzung, S. 82), waren schon damals wenige englische Fabrikchemiker. Seine Behauptung, daß der Gay-Lussacthurm nur aus „Nachlässigkeit" hervorgegangen sei, weil man bei größerer Vorsicht gar keinen Verlust an Stickstoffverbindungen zu haben brauche, zeigt, daß ihm gar nicht bekannt war, warum man denn absichtlich mit einem Ueberschusse von den letzteren arbeitet, den man dann wieder absorbiren muß, nämlich um die schweflige Säure vollständig zu oxydiren. Sofort nachher stellt er Speculationen an, ob man denn auf irgend welche Weise die in „der Mehrzahl der Fabriken" verloren gehende schweflige Säure nutzbar machen könnte — eine Frage, welche beim Arbeiten mit dem Salpetergas-Aufhalter überhaupt gar nicht existirt, weil dann überhaupt nur ein Minimum von SO_2 verloren geht. Die nöthige Antwort auf Smith's Raisonnement hat übrigens zum größten Theil schon Bode in seiner Anmerkung S. 121 ff. in sehr gründlicher Weise gegeben.

Gay-Lussac's Absorptionsthurm für Salpetergase

besteht aus einer am Ende des Kammersystems angebrachten, mehr hohen als weiten Kammer (einem Thurm), deren Wände aus einem der Schwefelsäure widerstehenden Material gemacht sind, und deren Inneres mit einem Materiale gefüllt ist, welches eine sehr große Oberfläche gewährt. Dadurch wird ein von oben in den Thurm gelangender Strahl von Schwefelsäure in kleine Tropfen zertheilt; zugleich wird durch die lockere Füllung der in dem Thurme aufsteigende Gasstrom in viele einzelne Strahlen zertheilt und um so mehr die Berührung des Gases mit den Schwefelsäuretropfen und der die Oberfläche des Füllungsmateriales bedeckenden Säure befördert. Das Princip, welches hierbei angewendet wird, ist genau dasselbe, welches schon früher bei den „Scrubbers" der Gasfabriken angewendet worden war, um das Leuchtgas durch Waschen mit Wasser von Ammoniaksalzen zu befreien, und welches auch bei der Condensation der Salzsäure in der Sulfatfabrikation angewendet wird (s. Buch II). Es besteht immer darin, möglichst viele Berührungspunkte zwischen dem Gase und dem Absorptionsmittel herzustellen, und dadurch die absorbirbaren Substanzen möglichst aus dem Gase auszuwaschen; oder man kann sich den Inhalt des Thurmes als ein Filter vorstellen, welches nur das inerte Gas durchläßt, aber das mit dem Absorptionsmittel in Wechselwirkung tretende zurückhält.

Der Grund, warum man einem solchen Apparate die Form eines Thurmes

(einer Säule) giebt, also ihn bedeutend höher als weit macht, ist der: daß bei Apparaten von bedeutendem Horizontalquerschnitt es ganz unmöglich ist, den verhältnißmäßig immer dünnen Strahl der absorbirenden Flüssigkeit gleichmäßig über den ganzen Querschnitt zu vertheilen, und daneben auch noch das Gas zu zwingen, der Flüssigkeit zu begegnen. Selbstredend hat das Gas immer die Tendenz, gerade da in die Höhe zu steigen, wo ihm der Weg nicht durch eine Flüssigkeit versperrt oder verengt ist, und nur bei ziemlich engen Säulen des Füllungsmateriales wird man es vermeiden können, daß nicht die Flüssigkeit fast ganz an einigen Stellen des Thurmes herunterrinnt, während das Gas gerade an den anderen Stellen desselben hinaufsteigt, die beiden also in zu geringe Berührung kommen und die Flüssigkeit unten nur wenig beladen mit absorbirbaren Stoffen ankommt, während das Gas oben noch reich beladen mit denselben entweicht.

Es ergiebt sich daraus der Grundsatz: im Allgemeinen einen Apparat für Gasabsorption, wie sie hier in Frage kommt, nur so weit zu machen, daß dem Zuge durch die Füllung kein Hinderniß erwächst, und den nöthigen Cubikinhalt der absorbirend wirkenden Füllung durch größere Höhe des Thurmes herzustellen. Man erreicht dabei zugleich noch einen anderen Zweck: daß nämlich das Gas, wenn es unten in den Thurm eintritt und mit absorbirbaren Theilen reich beladen ist, eine Flüssigkeit antrifft, welche schon viel von denselben enthält, also nicht so leicht mehr noch etwas davon aufnimmt, außer wenn ihm eine reichliche Zufuhr davon geboten wird, wie es aber gerade unter diesen Umständen der Fall ist. Auf der anderen Seite trifft das Gas hoch oben im Thurme, wenn es schon seiner absorbirbaren Theile fast ganz beraubt ist, ganz frische Flüssigkeit an, welche dieselben auch aus einem armen Gase noch aufzunehmen die Energie besitzt, während eine schon theilweise gesättigte Flüssigkeit auf ein solch armes Gas gar keine Wirkung mehr auszuüben im Stande wäre. Daraus ergiebt sich die von der Praxis vollauf bestätigte Folgerung, daß man gesättigte Absorptionsflüssigkeiten neben erschöpften Gasen nur durch eine große Höhe der Thürme erreichen könne.

Man kann zwar eine bedeutende verticale Absorptionsschicht auch dadurch erreichen, daß man zwei Thürme neben einander stellt, und das Gas, welches oben aus dem ersten Thurme austritt, in einem Rohre nach unten leitet und wieder in dem zweiten Thurme nach oben aufsteigen läßt. Im Allgemeinen ist jedoch diese Einrichtung nicht zu empfehlen, und zwar aus zwei Gründen. Erstens erleidet man dadurch einen Verlust an Zugkraft, weil man dem Gase die ihm unnatürliche Richtung nach unten auf einem Theile seines Weges anweisen muß, und seine Reibung in dem Verbindungsrohre groß ist; zweitens erlangt man dabei allerdings leicht eine vollkommene Auswaschung des Gases, aber nicht zugleich eine gesättigte Absorptionsflüssigkeit, sondern man muß beide Thürme mit Flüssigkeit speisen und erhält dieselbe im Durchschnitt nur halb so gesättigt, als wenn man einen Thurm von der Höhe beider mit einem einfachen Flüssigkeitsstrahle gespeist hätte. Nur wo es auf die Verdünnung der Absorptionsflüssigkeit nicht ankommt, ist es oft bequemer, zwei Thürme hinter einander, als einen doppelt so hohen Thurm anzuwenden. Noch viel weniger aber ist es anzu-

rathen, wie man es in vielen Büchern und in manchen unzweckmäßig angelegten Fabriken findet, den Absorptionsthurm, aus übel angebrachter Sparsamkeit, von doppeltem Horizontalquerschnitt anzufertigen, durch eine Verticalwand in zwei Theile zu theilen und das Gas in einer Abtheilung hinauf- und in der anderen herabgehen zu lassen. Man erreicht dabei nur eine unbedeutende Ersparniß in der Anlage gegenüber der zweier Thürme oder eines doppelt so hohen Thurmes; man opfert dagegen diejenige Hälfte des Thurmes, in welcher das Gas absteigt, fast ganz nutzlos auf, weil hier, wo das Gas und die Flüssigkeit sich in derselben Richtung bewegen und sehr wenig Reibung zwischen ihnen stattfindet, erfahrungsgemäß auch ihre gegenseitige Wirkung höchst unbedeutend ist, und beide meist friedlich in gesonderten Strömen neben einander hinunter gehen, und unten fast ganz unverändert ankommen. Man kann nur dann die Einrichtung eines Doppelthurmes gebrauchen, wenn man in diesem die Zwischenwand ganz durchgehend macht, und das Gas aus der einen Abtheilung durch ein besonderes Rohr nach unten führt, um es auch in der zweiten nach oben aufsteigen und dem Säureregen *begegnen* zu lassen. Dies kommt dann mit der Einrichtung zweier neben einander liegender Thürme überein. Apparate solcher Art finden sich übrigens selten als Salpetergas-Aufhalter, öfter als Salzsäure-Condensatoren, sind aber hier mit besprochen worden, um bei dem letzteren Capitel auf das in beiden Fällen ganz gleiche Princip nicht wieder eingehen zu müssen.

Was die *Weite* des Absorptionsthurmes betrifft, so muß man berücksichtigen, daß derselbe erheblich weiter sein muß als ein leeres Rohr, welches für den Gasstrom vollständig genügen würde, nicht allein, weil die Füllung des Thurmes einen bedeutenden Theil seines Querschnittes in Anspruch nimmt und nur der geringere Theil desselben als lichte Oeffnung bleibt, sondern auch darum, weil die Füllung absichtlich so eingerichtet sein muß, um den Gasstrom in möglichst viele einzelne, fortwährend in ihrem Wege abgelenkte Strahlen zu zertheilen, und denselben einer möglichst großen *Reibung* an den mit Absorptionsflüssigkeit benetzten Oberflächen der Füllung auszusetzen. Der Thurm muß also um so viel weiter sein, um auch dieser absichtlich vermehrten Reibung Rechnung zu tragen. Ferner ist auch dieses in Berücksichtigung zu ziehen: je *langsamer* der Gasstrom ist, um so mehr Zeit wird für die Wirkung der Absorptionsflüssigkeit gegeben, und um so vollkommener wird diese sein; man müßte demnach dem Thurme gerade einen recht weiten Querschnitt geben, um den Gasstrom zu verlangsamen, und wenn man auch darin aus den oben entwickelten Gründen nicht sehr weit gehen darf, so ergiebt sich doch daraus der Schluß, daß man ein gewisses Mittel innehalten muß; man soll den Thurm weit genug machen, um den Zug nicht zu behindern, und um dem Gase hinreichende Zeit zur Berührung mit der Flüssigkeit zu lassen, aber nicht so weit, daß die Flüssigkeit sich nicht mehr gleichmäßig vertheilen läßt, und das Gas ihr ausweichen kann. Berechnungen lassen sich natürlich über die richtige Weite unmöglich anstellen, es kann nur die praktische Erfahrung entscheiden, und diese hat gezeigt, daß ein Gay-Lussacthurm *höchstens* 2 m Weite haben sollte, besser aber selbst bei großen Systemen nur 1,5 m im Lichten weit ist, und lieber, wenn größerer Querschnitt nöthig ist, doppelt angelegt wird.

Die Dimensionen des Absorptionsthurmes richten sich nothwendigerweise nach denjenigen des Kammersystemes; man kann seinen Cubikinhalt im Minimum auf 1 Proc. von demjenigen des Kammerraumes annehmen. Für Systeme von 4000 bis 6000 cbm Inhalt muß man, nach englischen Erfahrungen, einen Thurm von 1,8 m Durchmesser, resp. Seite, und 15 m Höhe haben; für ein solches von 2000 bis 3000 m genügt ein Thurm von 1,2 bis 1,5 m Durchmesser und 12 m Höhe. Besser macht man in beiden Fällen den Thurm noch 3 m höher als angegeben; man wird um so mehr an Absorptionssäure sparen, je höher der Thurm ist, und einen je längeren Weg sie mithin zu machen hat. Das Obige bezieht sich übrigens auf den Betrieb mit Pyriten; bei Rohschwefel braucht der Thurm nicht über 8 m hoch zu sein.

Aller Wahrscheinlichkeit nach würde ein größerer Raum zur Absorption, etwa 2 Proc. vom Kammerraum, mit bedeutenderer Ersparniß an Salpeter als obige Abmessungen zu arbeiten gestatten; bei größeren Kammersystemen wird man aber diesen Raum jedenfalls auf zwei Thürme vertheilen müssen. In der That hat man neuerdings in den Jarrow Chemical Works durch Anbringung eines zweiten Thurmes den Absorptionsraum auf 90 Cubikfuß pro wöchentlich verbrannte Tonne Pyrit gebracht, was etwa 2 Proc. des Kammerraumes ausmachen muß, und hat dadurch die Consumtion von Salpeter von 1,45 auf 1,05 Theile für 100 Theile Pyrit herabgemindert.

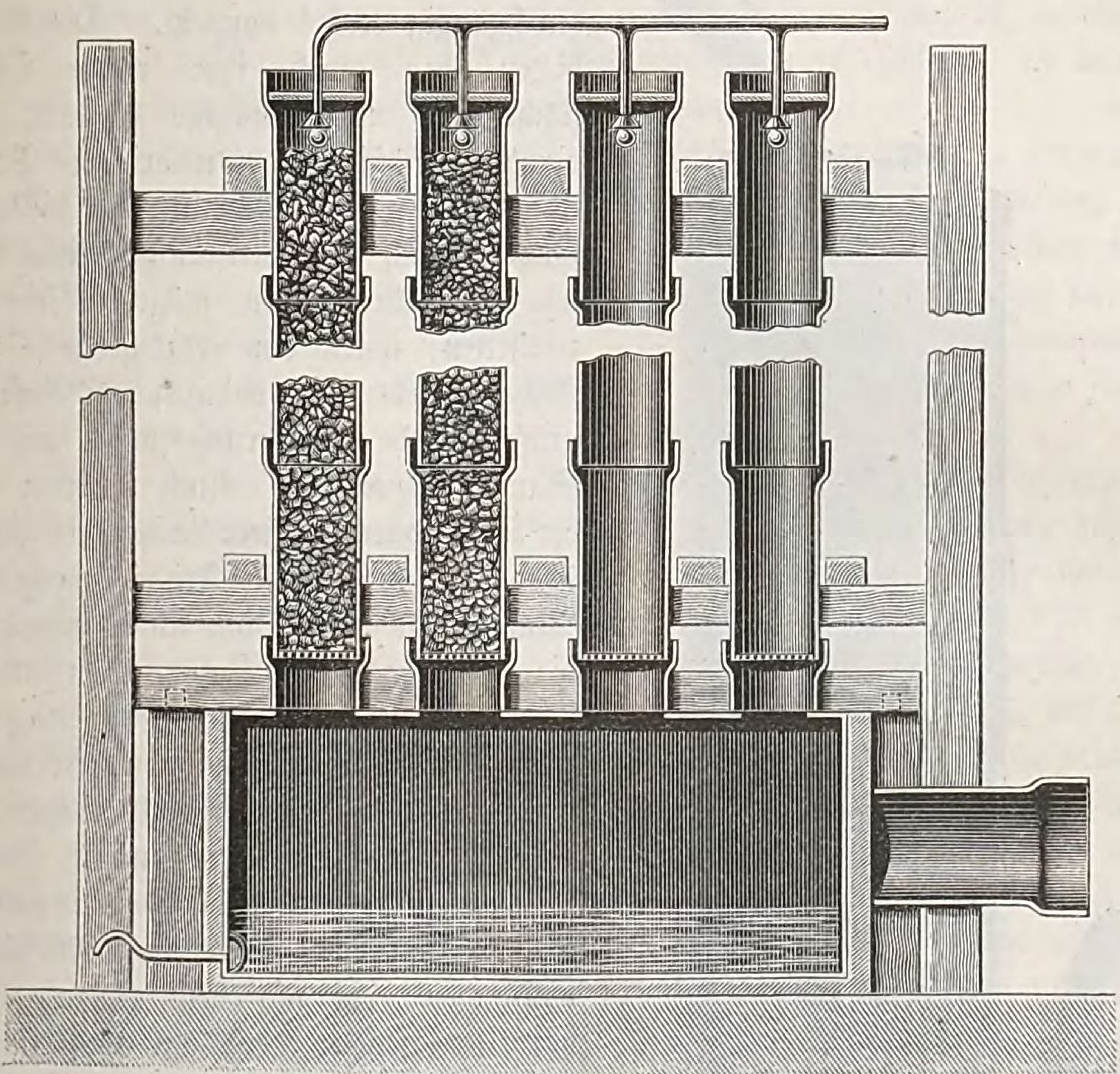
Das Material, aus welchem die Gay-Lussac'schen Absorptionsthürme hergestellt werden, ist meistens Blei, seltener Thonröhren, noch seltener Stein. Am billigsten würden wahrscheinlich ziemlich enge (22 cm weite) Thonröhren sein, welche sich sehr billig anfertigen lassen, und von welchen eine größere Anzahl über einem steinernen oder ausgebleiten hölzernen Kasten in der in Fig. 159 skizzirten Weise aufgestellt sind, so daß das Gas in allen Röhren aufsteigt, während jede Röhre durch einen eigenen kleinen Säurestrahl, z. B. mit Kipptrog oder intermittirendem Heber, gespeist wird; die Röhren müßten mit Kokes rc. gefüllt sein, und es müßten deren eine hinreichende Anzahl vorhanden sein, um den erforderlichen Querschnitt darzubieten. Ein solcher Apparat ist jedoch dem Verfasser nicht als wirklich irgendwo ausgeführt bekannt.

Der Steinzeugapparat von Fikentscher in Zwickau, Fig. 160 (a. S. 358), soll in mehreren Fabriken ganz gute Resultate geben; doch dürfte die Oberfläche der Säure darin lange nicht so groß sein als in einem Kokesthurm.

In den meisten Fällen aber macht man den Absorptionsthurm aus Blei und füllt ihn mit Kokes. Das Blei wird in continentalen Fabriken oft unnöthig dick gemacht (6 bis $12^1/_2$ mm), in englischen oft nicht mehr als 3 mm stark, selbst nur 2,6 mm, wie die Kammern selbst. Es ist auch gar kein Grund vorhanden, warum man starkes Blei nehmen sollte; die Gase und die Säure sind in dem Apparate ganz kalt oder nur ganz mäßig warm, sollen in der That so kalt wie möglich sein, und der Seitendruck der Kokes ist bei richtiger Schichtung nicht so stark, daß er Besorgniß einflößen könnte. Ohnehin ist ja die Bleiwand nothwendigerweise immer durch ein hölzernes Gerüst gestützt. Man findet runde und viereckige Thürme; die ersteren ersparen an Blei für den gleichen Querschnitt. Häufig findet man sie mit Ziegeln inwendig ausgekleidet, welche beim

Einfüllen der Kokes trocken mit eingesetzt werden, man nimmt dazu oft nur 25 mm dicke Fliesensteine, um nicht zu viel Raum wegzunehmen. Der Zweck davon ist der, zu verhindern, daß bei dem unvermeidlichen Setzen der Kokesfüllung ein scharfes Stück einen Riß in das Blei machen könnte. Es scheint

Fig. 159.

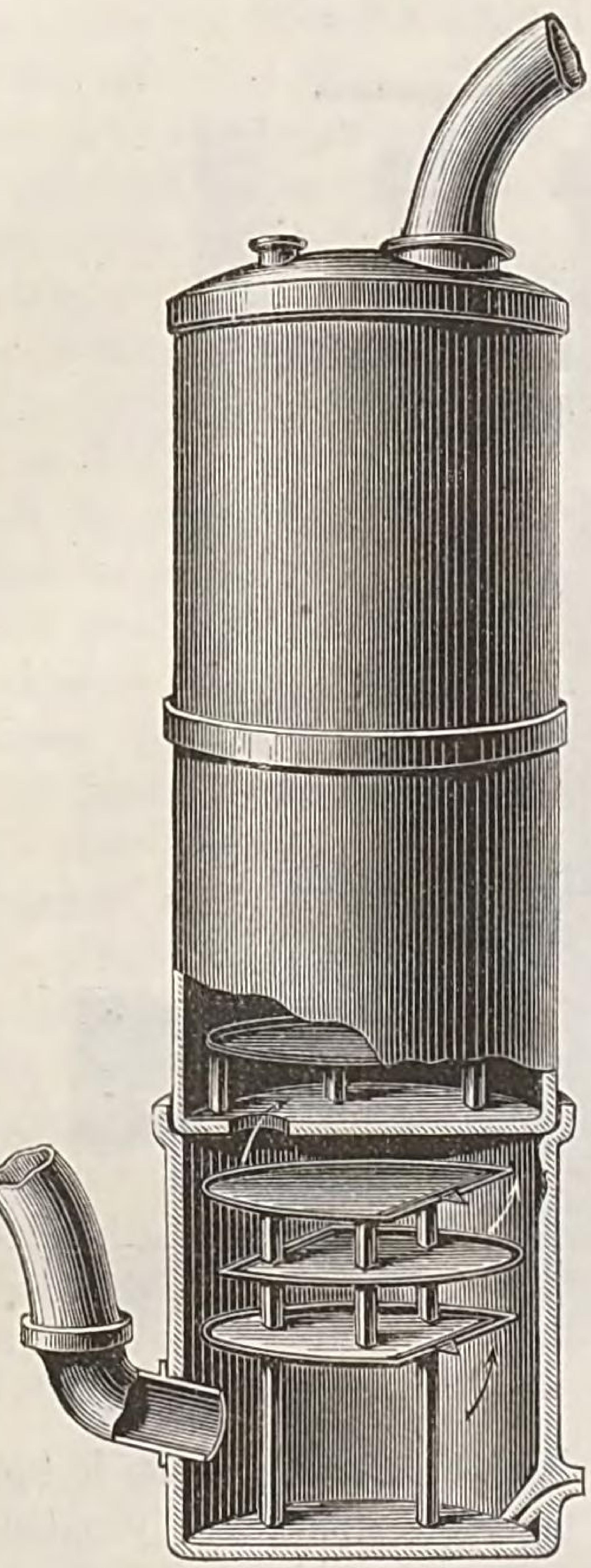


kaum der Mühe werth, wegen einer so unbedeutenden Sache, der sich so leicht durch Auflöthen eines Flickens Blei abhelfen läßt, die Kosten der Ziegelauskleidung zu unternehmen, und dabei zugleich den Thurm factisch um so viel enger zu machen; den Seitendruck der Kokes verhindert man nur, wenn man mindestens eine ganze Ziegelstärke (0,225 m) zur Auskleidung verwendet, was man meist doch nicht thut, weil es gar so viel Raum wegnimmt.

Die Fundamente des Thurmes müssen selbstredend sehr solid, und wenn möglich so construirt sein, daß etwa überfließende Säure sie nicht beschädigt. Man macht sie gern so hoch, daß der Abzug für das Gas aus der letzten Kammer nicht abwärts zu steigen braucht, um in den Thurm einzutreten; doch würde dies bei sehr hoch fundamentirten Kammern bedeutende Schwierigkeiten und Kosten verursachen, und man baut dann den Thurm nur so hoch vom Boden, daß von seinem Boden Fall für ein Säurereservoir, und von diesem nach der Hebevorrichtung für die Nitrose bleibt.

Wie schon bemerkt, ist die Füllung des Absorptionsthurmes fast immer Kokes. Man findet zwar auch an einigen Orten dafür Steinzeug- oder Glasscherben oder speciell dazu geformte Steine; oder auch sehr dünne, regelmäßig geschichtete aufrecht stehende Röhren. Erstere wirken zu wenig, letztere besser, sind aber zu theuer, weshalb man fast durchgängig Kokes vorzieht. Die Kokes bieten eben durch ihre rauhe Oberfläche und unregelmäßige Gestalt, bei verhältnißmäßig sehr niedrigem Preise und langer Dauer, nicht nur das billigste, sondern auch das wirksamste Mittel dar, um die Säuretropfen möglichst fein zu zertheilen, ihnen eine recht große Oberfläche zu geben, und dadurch dem Gase die größtmögliche Berührungsfläche mit der Säure darzubieten. Auch zeichnen sich die Kokes durch größere Leichtigkeit gegenüber den anderen in Frage kommenden Materialien aus. Man findet manchmal die Angabe, die Kokes seien wegen ihrer Porosität in dieser Beziehung geschätzt. Das ist aber ein großer Irrthum; einmal sind poröse Kokes überhaupt für einen Kokesthurm gar nichts werth, sondern nur ganz dichte, und zweitens würden sich ja die Poren sofort mit Flüssigkeit vollsaugen, die mit dem außen daran vorbeistreichenden Gase gar nicht in Berührung kommt. Nicht ihrer Porosität wegen, sondern ihrer viel rauheren und dadurch größeren Oberfläche wegen haben die Kokes einen Vorzug vor Glas- und Thonscherben rc. Man muß übrigens höchst sorgfältig in der Auswahl der Kokes sein. Retortenkokes (Gaskokes) sind überhaupt gar nicht zu gebrauchen, nur die härtest gebrannten Ofenkokes, welche klingend und so wenig porös wie möglich sind. Ihre Farbe soll silberweiß, nicht mattschwarz sein. Man muß sie sorgfältig aussuchen, und alle mattschwarzen Stücke verwerfen. Zuerst liest man nur die großen Stücke aus, welche oft 30 cm und darüber lang sind; diese werden in regelmäßigen horizontalen Schichten, möglichst einander kreuzend, zunächst über dem Roste des Thurmes eingelegt, wobei jedes Stück mit der Hand gelegt werden muß, so unbequem es auch ist, daß der Arbeiter dazu an den Boden des Thurmes herabgelassen werden und sein Material auf demselben Wege erhalten muß.

Fig. 160.



So wird das erste Drittel des Thurmes gepackt; dann kommen etwas kleinere Stücke, und für das letzte Drittel können noch kleinere, und zwar einfach aus Körben hineingestürzt, verwendet werden; doch geht nichts hinein, was nicht durch ein Sieb mit 75 mm weiten Maschen von allem Grus befreit worden ist. Wenn ein Kokesthurm nicht auf das Allersorgfältigste gepackt worden ist, so wird entweder darin der Zug zu sehr gehindert, oder dem Gase zu freier Weg gelassen werden; oder aber, was dann der häufigste und der schlimmste Fall ist, an einigen Stellen ist die Füllung zu lose und die Absorption dadurch schlecht, an anderen aber zu dicht und der Zug dadurch unmäßig behindert.

Weiche poröse Kokes sind aus zwei Gründen durchaus zu verwerfen: erstens können sie den Druck der darüber lagernden Säule nicht aushalten, sondern werden zermalmt und hindern dann den Zug; zweitens werden solche weiche Kokes durch die Nitrose, welche auf hartgebrannte Kokes so gut wie gar keine Wirkung ausübt, bald angegriffen, und in einen dicken Brei verwandelt, welcher ebenfalls in höchst störender Weise auf den Zug wirkt, und dazu führen kann, daß man den Thurm ausschalten und umpacken muß.

Obige allgemeine Ausführungen sollen nun durch die Beschreibung einzelner wirklich ausgeführter Anlagen anschaulicher gemacht werden. Zuerst sei der Freiberger Kokesthurm nach Schwarzenberg, S. 384 ff. beschrieben.

Fig. 161 (a. f. S.) stellt einen senkrechten Durchschnitt und Fig. 162 einen Grundriß des zur Wiedergewinnung der Stickstoffsäuren dienenden Apparates, wie er in den Freiberger Fabriken ausgeführt ist, im Maßstab von $^1/_{100}$ der wirklichen Größe dar. Der Haupttheil desselben besteht aus einer thurmförmigen Bleikammer *K* von 8 m Höhe und 1,7 m lichter Weite, welche in ähnlicher Weise wie die früher beschriebenen Bleikammern von einem Balkengerüste getragen wird. Die Decke ist aber nicht an den Seitenwänden festgelöthet, sondern zum Abnehmen eingerichtet. Sie besteht aus einem Holzrahmen, welcher nach innen mit einer Bleitafel überspannt ist, an deren Rand ringsherum sich eine Rippe aufgelöthet findet. Diese legt sich beim Aufsetzen der Decke in eine Rinne ein, welche in die über den obersten Balken gebogenen Bleitafeln der Seitenwände eingetrieben ist. Durch Füllung dieser Rinne mit Säure wird ein dichter Verschluß geschaffen. Auf dem Boden der Kammer ist eine Art Rost aus hart gebrannten Thonsteinen hergestellt. Derselbe besteht aus parallelen Wänden, die gleichsam Canäle von etwa 50 cm Höhe bilden. Sie sind aus jenen Steinen aufgestellt und dergestalt bedeckt, daß zwischen den einzelnen Deckplatten leere Räume von etwa 6 cm Breite bleiben, durch welche die von unten kommenden Gase und die von oben kommende Säure frei passiren können. Auf dem Rost ruhen Kokes, mit denen der Thurm bis dicht unter das Abzugsrohr *N* in solcher Weise gefüllt ist, daß unten große Stücke und weiter nach oben immer kleinere liegen. Um diese Kokes leichter und sorgfältiger einbringen zu können, sind in einer Wand der Kammer drei Mannlöcher angebracht, welche mit Thüren von Holz, deren innere Fläche mit Blei überzogen ist, geschlossen und an der Fuge mit Kitt verstrichen werden. Die Gase gelangen aus der letzten Bleikammer durch das Rohr *J* in den Thurm, und passiren dabei den Ventilkasten *L*, welcher dazu dient, um sie in besonderen Fällen, z. B. bei Reparatur oder bei neuer Füllung

Fig. 161.

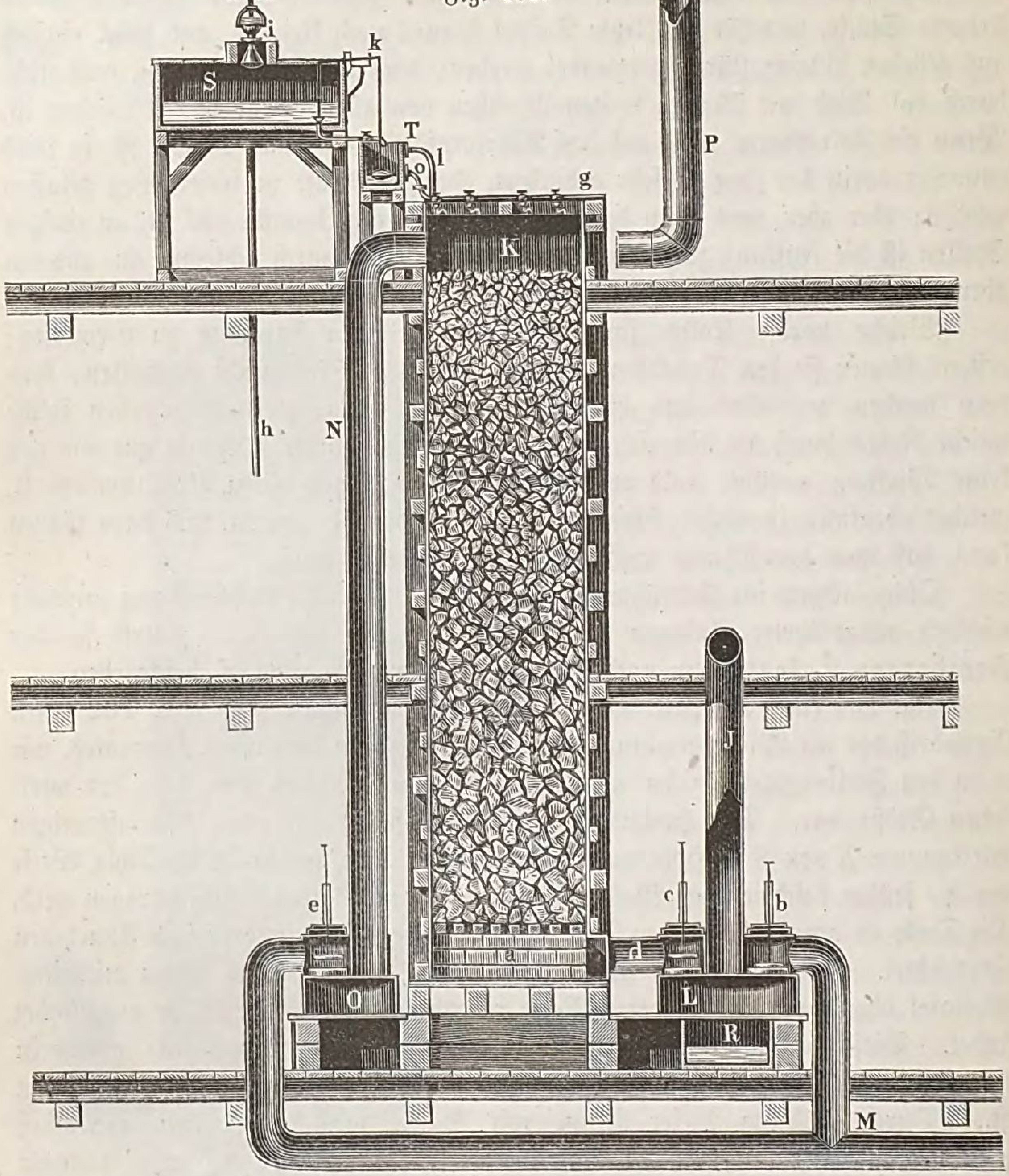
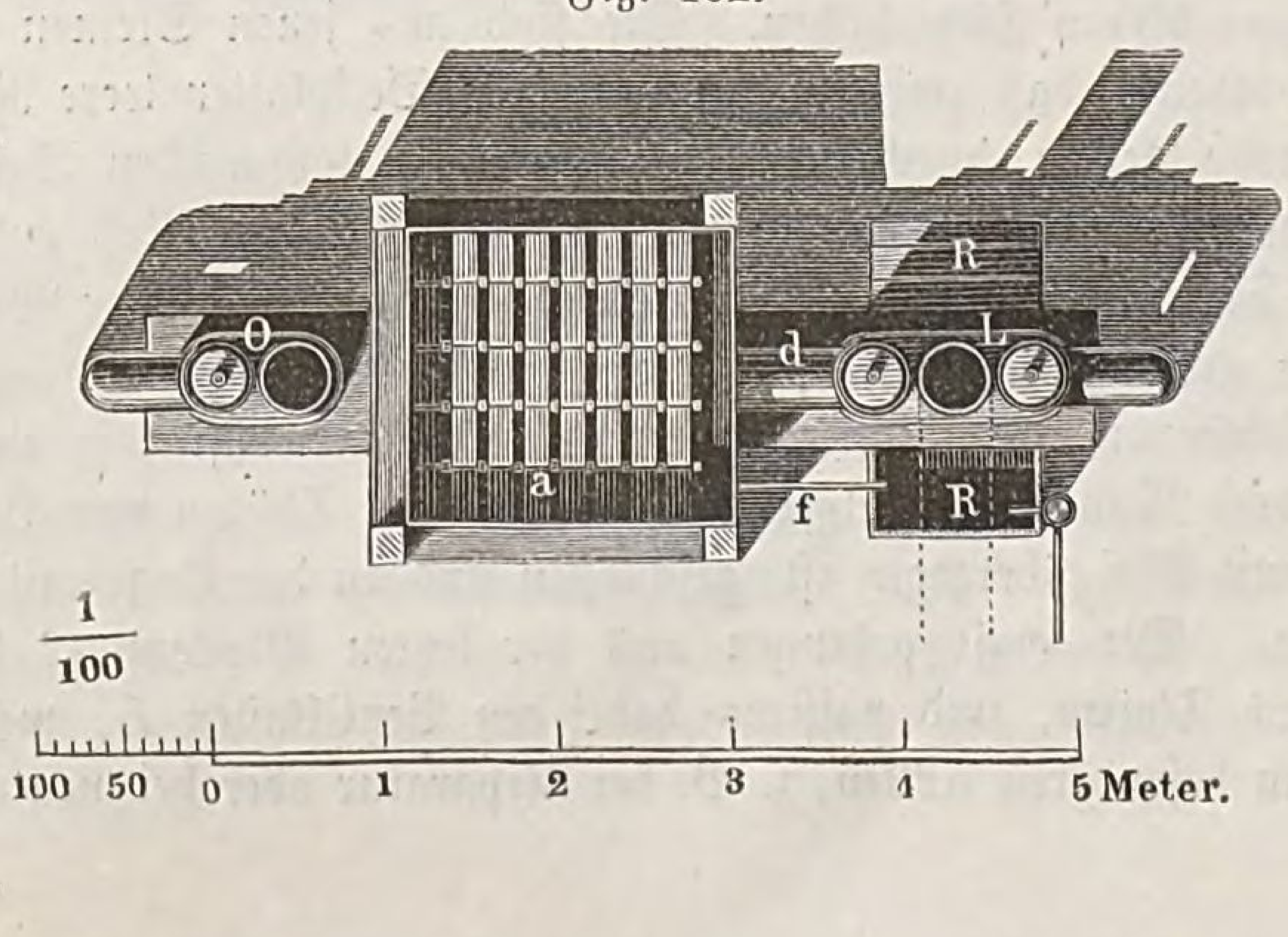


Fig. 162.



des Thurmes, ohne Unterbrechung des Betriebs durch das Rohr *M* direct abführen zu können. Zu diesem Zwecke wird das Ventil *b* geöffnet und *c* geschlossen. Wenn umgekehrt das Ventil *b* geschlossen und *c* geöffnet ist, so strömen die Gase durch das kurze Rohr *d* zunächst in einen kleinen unten an einer Seitenwand des Thurmes ihrer ganzen Breite nach vorspringenden Raum, vertheilen sich aus demselben in die Canäle unter dem Rost und steigen dann durch die Kokes im Thurme auf, während gleichzeitig Schwefelsäure von ungefähr 62° Bé. herabsickert, welche die salpetrige Säure aus den Gasen aufnimmt und als Lösung von sogenannten Bleikammerkrystallen auf dem Boden des Thurmes ankommt. Die von der salpetrigen Säure befreiten Gase ziehen durch die Rohre *N* und *M* ab. Sie passiren dabei wieder einen Ventilkasten *O*, welcher nur dazu dient, um durch Schließung des Ventiles *e* die Communication zwischen dem Thurm und dem Rohre *M* zu unterbrechen, wenn die aus den Bleikammern kommenden Gase nicht durch den Thurm, sondern direct durch das Rohr *M* abgeführt werden sollen.

Die Lösung der Bleikammerkrystalle fließt aus dem Thurm durch ein im Grundriß Fig. 162 sichtbares Rohr *f* in ein Reservoir *R* ab, aus welchem sie in die sogenannte Kochtrommel gelangt, in der man ihre salpetrige Säure zur weiteren Benutzung austreibt, worauf wir später zurückkommen werden.

In den Freiberger Fabriken befindet sich der beschriebene Thurm ganz in der Nähe der Kochtrommel, die bei der ersten Bleikammer, in welche die Salpetersäure eingeführt wird, steht. Diese Einrichtung hat zur Folge, daß die aus der letzten Bleikammer abziehenden Gase durch eine sehr lange Röhrenleitung nach dem Thurm geführt werden müssen. Die Reibung in dieser Röhrenleitung und die weiteren durch das abwechselnde Aufsteigen und Niedergehen der Gase entstehenden Hemmungen sind wahrscheinlich die Ursachen davon, daß man es in Freiberg nöthig gefunden hat, das Abzugsrohr *M* mit einem saugenden Schornstein in Verbindung zu setzen. Schwarzenberg glaubt, daß eine solche Einrichtung verwerflich sei und hält es für zweckmäßiger, den Apparat zur Wiedergewinnung der salpetrigen Säure in unmittelbarer Nähe der letzten Bleikammer aufzustellen, so daß die Gase aus dieser durch ein ganz kurzes Rohr in jenen geführt werden. Man läßt dann die nitrose Schwefelsäure durch eine Bleiröhre nach der Kochtrommel abfließen. Bei dieser Einrichtung ist die Ansaugung der Gase durch einen Schornstein unnöthig und dieselben können einfach durch ein senkrechtes Abzugsrohr, von dem man ein Stück *P* in Fig. 161 sieht, oben aus dem Thurm in die Atmosphäre abgeführt werden.

Zur Beobachtung der Farbe der Gase vor ihrem Eintritt in den Thurm und nach ihrem Austritt aus demselben sind entweder in jedem der beiden Ventilkasten *L* und *O* zwei Glasscheiben einander gegenüber eingesetzt oder ein Theil von jedem der beiden Rohre *J* und *N* besteht aus einem Cylinder von Glas. Vor dem Eintritt in den Thurm sollen die Gase röthlich gefärbt, nach dem Austritt aus demselben sollen sie farblos sein.

Bei dem vorstehenden Proceß ist es von Wichtigkeit, daß sich der Zufluß von Schwefelsäure, welche den Gasen ihre salpetrige Säure entziehen soll, genau

reguliren läßt, und daß jene Säure von Anbeginn gleichmäßig auf die Kokes vertheilt wird; anderen Falls könnte der Verbrauch von Schwefelsäure leicht zu groß werden und die Gase könnten durch den Thurm ziehen, ohne ihre salpetrige Säure vollständig abzugeben. Es ist deshalb auf eine zweckmäßige Construction des zur Vertheilung der Schwefelsäure dienenden Apparates besondere Sorgfalt zu verwenden.

Dieser Apparat besteht aus zwei von Bleitafeln angefertigten Behältern *S* und *T* und der am Deckel *g* des Thurmes (Fig. 161) angebrachten eigentlichen Vertheilungseinrichtung. Dem größeren Reservoir *S* wird die Schwefelsäure aus den unteren Fabriklocalen gewöhnlich mittelst eines Druckapparates zugeführt. Derselbe besteht aus einem eisernen, ganz mit Blei ausgefütterten, luftdicht geschlossenen Behälter, in den vermittelst eines Gebläses Luft eingepreßt werden kann, welche dann die darin befindliche Säure durch ein vom Boden ausgehendes Steigerohr in die Höhe treibt. Einen Theil dieses Steigerohres *h* sieht man in Fig. 161. Es mündet in das Reservoir *S* mit einer aus Hartblei angefertigten Brause *i* ein, welche feste Körper, die sich zufällig in der Säure finden, zurückhält und die oben geöffnet werden kann, um sie zu reinigen. Aus dem Reservoir *S* gelangt die Schwefelsäure durch eine vom Boden ausgehende Bleiröhre in das kleinere Reservoir *T*. Der Zufluß in dieses Reservoir regelt sich nach dem Abfluß aus demselben automatisch mittelst eines aus Blei gefertigten Schwimmers, der an einem Arm des Balanciers *k* hängt und bei seinem Niedergang ein am anderen Arm desselben hängendes Kegelventil hebt, durch welches die Abflußröhre bei hohem Stand des Schwimmers geschlossen ist. Das Rohr *l* dient nur dazu, um bei etwa vorkommenden Störungen im Gange des Schwimmers überschüssig zufließende Säure wegzuführen und dadurch ein Ueberströmen derselben zu vermeiden.

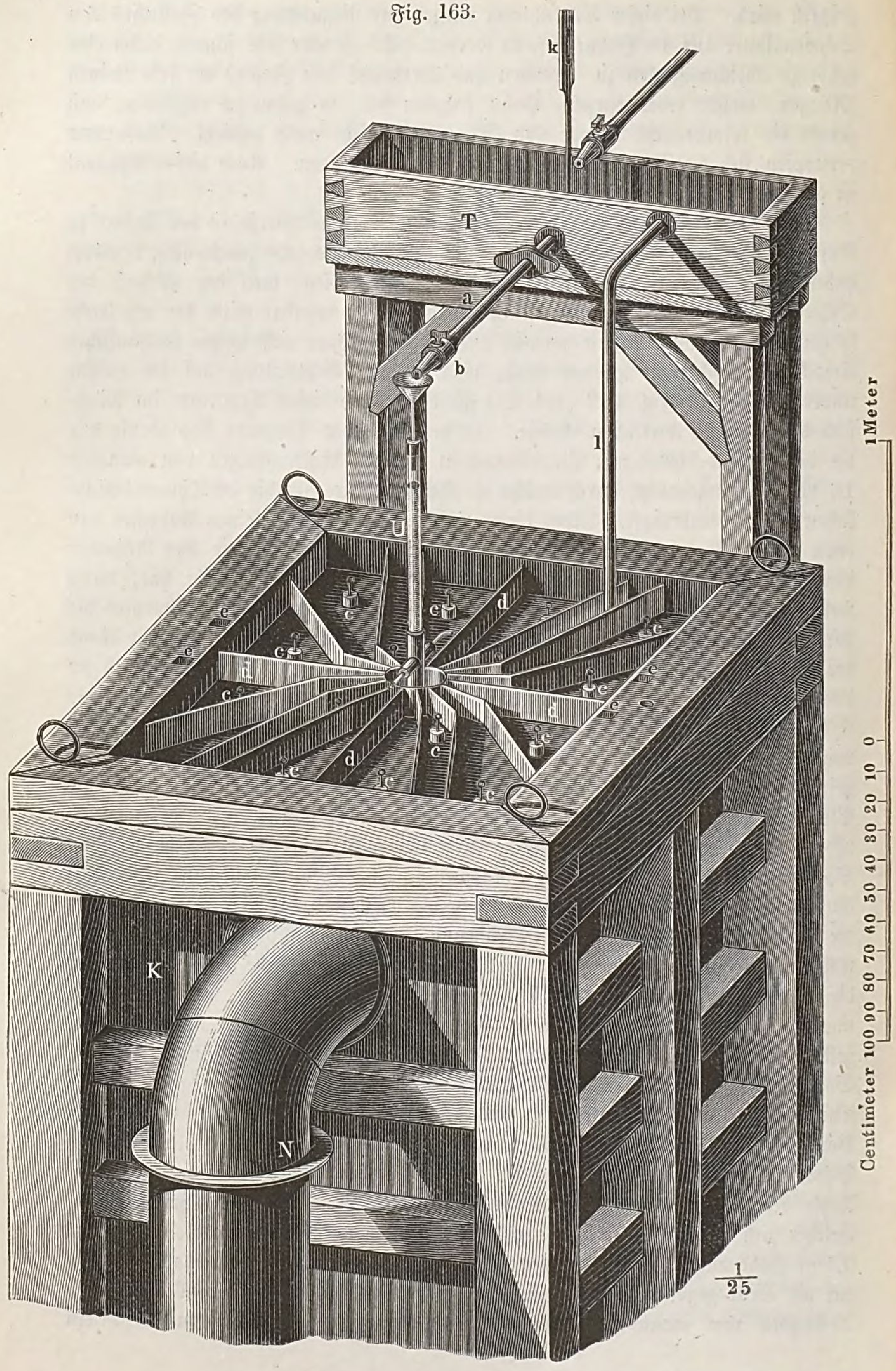
Aus dem kleineren Reservoir *T* wird nun die Schwefelsäure auf die im Thurm *K* befindlichen Kokes geleitet, wobei sie die Vertheilungseinrichtung passirt. Als solche gebrauchte man früher einen einfachen Schaukeltrog; die erforderliche Menge von Säure ist aber so gering, daß die Intervalle zwischen den einzelnen Ausschüttungen eines solchen Troges zu lange dauern und daß dann zu große Mengen von Säure auf einmal ausgeschüttet werden; auch geräth die Bewegung des Troges durch mechanische Ursachen leicht in Unordnung. Dieser Apparat wird deshalb jetzt in den meisten Fabriken nicht mehr angewendet.

Eine andere Einrichtung, die in Fig. 161 angedeutet ist, besteht in vier Reihen von je vier Tropfröhrchen, welche, gleichweit von einander entfernt, in den Deckel des Thurmes luftdicht eingesetzt sind. Diese Röhrchen sind am oberen Ende mit einem Trichter versehen und unter demselben nach Art der Welter-schen Sicherheitsröhren auf- und absteigend gebogen, so daß sie durch Flüssigkeit, welche in der Biegung bleibt, gegen die Atmosphäre abgesperrt sind. Die Schwefelsäure wird den Tropfröhrchen aus dem Reservoir *T* durch das Rohr *o* zugeführt, welches sich in zwei Zweige theilt, die je zwischen zwei Reihen von Tropfröhrchen fortlaufen und an wechselständigen Zweigröhrchen mit Hähnen dergestalt versehen sind, daß jedes Tropfröhrchen aus einem besonderen Hahn mit Schwefelsäure

gespeist wird. Bei dieser Einrichtung müssen zur Regulirung des Zuflusses von Schwefelsäure alle 16 Hähne gestellt werden. Es ist aber sehr schwer, dabei eine gehörige Gleichmäßigkeit zu erreichen und überhaupt den Zufluß der sehr kleinen Mengen, welche jeder einzelne Hahn spenden soll, so genau zu reguliren, daß gerade die erforderliche Menge von Säure und nicht mehr zufließt. Außerdem verstopfen sich die Tropfröhrchen leicht in den Biegungen. Auch dieser Apparat ist also mit bedeutenden Fehlern behaftet.

Wir kommen nun zu einer Einrichtung, welche zuerst in der Fabrik zu Aussig in Böhmen eingeführt wurde und die sich als sehr zweckmäßig bewährt haben soll. Sie ist besonders deshalb zu empfehlen, weil der Zufluß der Schwefelsäure bei derselben mit einem einzigen Hahn regulirt wird, der sich leicht so genau stellen läßt, daß die normale Menge jener Säure nicht wegen mechanischer Ursachen überschritten werden muß, was bei der Vertheilung auf 16 Hähne unvermeidlich ist. Fig. 163 (a. f. S.) giebt ein Bild dieses Apparates im Maßstab von $^1/_{25}$ der wirklichen Größe. In der Decke des Thurmes sind ebenso wie bei der oben beschriebenen Einrichtung in gleichen Entfernungen von einander 16 Löcher *c* angebracht, durch welche die Schwefelsäure auf die im Thurm befindlichen Kokes herabtropft. Jedes dieser Löcher ist mit einem kleinen Röhrchen von etwa 3 cm Höhe eingefaßt, und mit einer Bleikapsel bedeckt, die das Röhrchen umgiebt, und unten am Rande Ausschnitte von etwa 2 cm Höhe hat, durch welche die Säure ungehindert passiren kann. Sobald die Decke des Thurmes bis zur Höhe jener Röhrchen mit Säure übergossen ist, fließt letztere über den Rand der Röhrchen in das Innere des Thurmes; Gase können aber nicht durch die Löcher entweichen, weil diese von der Säure gesperrt sind. Zur Vertheilung der Schwefelsäure dient ein kleines Segner'sches Rad *U*, welches aus dem Reservoir *T* durch das Rohr *a* und den Hahn *b*, mit dem man den Zufluß regulirt, gespeist wird. Der untere Theil des Rädchens mit den beiden Armen ist aus Blei hergestellt. In denselben ist oben die Säule, welche aus einer starken Glasröhre besteht, und unten eine andere kurze Glasröhre eingesetzt, welche zu einer Spitze ausgezogen ist, auf der das Rädchen in einer Pfanne von Glas oder Blei läuft. Auch in einen der Arme ist ein Glasröhrchen eingesetzt, an welchem sich die Ausflußöffnung befindet. Die Führung ist durch zwei parallel liegende Bleistäbchen oder mit Blei überzogene Holzleisten hergestellt, welche auf Lagern ruhen, die in den Zapfenlöchern *e* des Deckenrahmens befestigt werden, und auf welche man vier Glasröhrchen dicht an die senkrecht stehende Säule des Rädchens dergestalt anlegt, daß sie ein Quadrat bilden, in welchem die Säule umläuft. Sobald diese mit Säure gefüllt wird, dreht sich das Rädchen regelmäßig um seine Achse, indem die Flüssigkeit aus dem offenen Arme gleichförmig ausfließt. Von der Menge der einfließenden Säure hängt die Höhe, bis zu welcher sich die Säule des Rädchens füllt, und die Geschwindigkeit seiner Drehung ab. Die Achse des Rädchens steht gerade im Mittelpunkt der Decke des Thurmes, auf welcher um erstere herum ein hohler Cylinder aus gewalztem Blei von etwa 0,1 m Höhe angelöthet ist, der den Zutritt der Säure, welche außerhalb desselben auf die Decke gegossen wird, verhindert. Von dem Cylinder laufen in gleichen Abständen von einander 16 Radien *d* aus, welche ebenfalls von Bleitafeln

Fig. 163.


k
T
a
b
l
U
c
d
e
K
N
1 Meter
Centimeter 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0
1/25

gebildet und an die Decke des Thurms angelöthet sind. Dieselben setzen sich in geraden Linien bis an die Peripherie eines gedachten Kreises fort, über welche hinaus das Rädchen die Säure nicht ausgießen kann, und ändern von dort an ihre Richtung dergestalt, daß zwischen je zwei derselben eins der genannten 16 Löcher zu liegen kommt. Auf diese Weise wird also der Raum auf der Decke des Thurms in 16 Fächer getheilt, von denen jedes eine zum Säureabfluß dienende Oeffnung enthält, und die sämmtlich vom Rädchen mit gleichviel Säure gespeist werden.

Hierzu müssen folgende Bemerkungen und Zusätze gemacht werden. In den meisten Fabriken ist die Decke des Thurmes fest, und nur mit einem Mannloche versehen, welches hydraulischen Verschluß hat; dagegen ist der Boden lose und besteht aus einem ähnlichen „Schiff", wie bei den Bleikammern. Statt des Rostes von Thonsteinen, wie er oben beschrieben ist, wird oft eine Art trockenen Gewölbes angebracht (s. später); anderwärts auch cylindrische Eisenstäbe mit Bleiumhüllung; doch kann dabei leicht das Blei an einzelnen Stellen durchgeschnitten und dann das Eisen angegriffen werden.

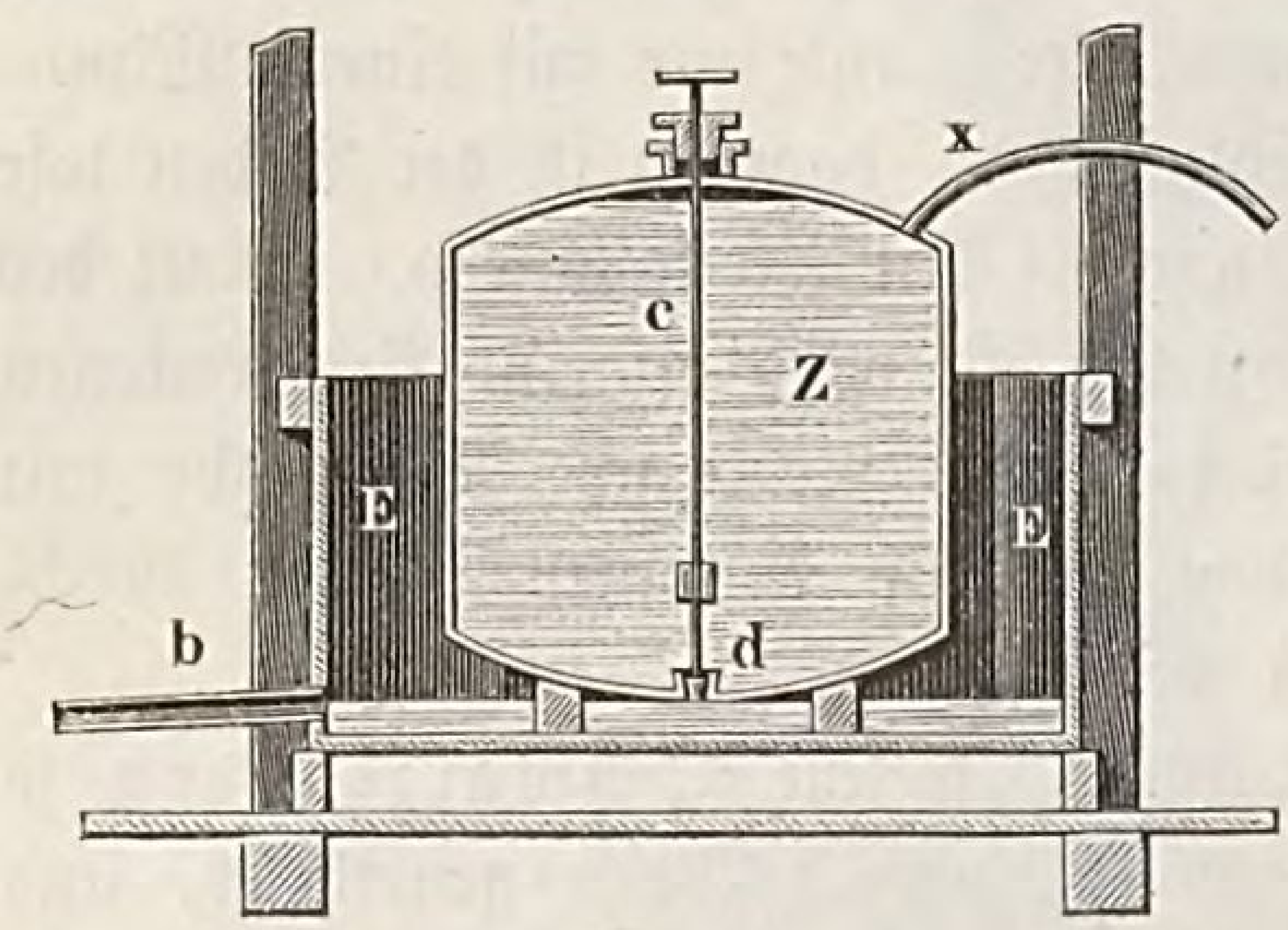
Ueber die Anwendung des Schornsteinzuges, welche Schwarzenberg so entschieden mißbilligt, ist schon oben in etwas anderer Weise geurtheilt, und bemerkt worden, daß man dabei den Zug ganz so gut, und mit bequemerer Anbringung der Laterne, reguliren kann; große Systeme werden auch fast immer mit Schornsteinzug betrieben und arbeiten dabei besser als kleine Systeme ohne denselben. Der Druckapparat wird unten nach neuester englischer Construction besonders beschrieben werden. Der Speisungsapparat für Säure wird in England gewöhnlich ganz von Blei angefertigt (s. unten beim Gloverthurm), ist aber von Glas, wie bei Schwarzenberg abgebildet, entschieden leichter beweglich. Man sehe auch später beim Gloverthurm die detaillirten Zeichnungen von Vertheilungsapparaten für Säure. Da es doch immerhin öfters vorkommt, daß das Reactionsrad stehen bleibt, namentlich bei schwachem Säurezufluß, so ist die Einrichtung von Seybel in Liesing sehr empfehlenswerth, wonach die Vorrichtung bei jedem Umgange an eine Glocke anschlägt, die man von unten hören kann.

Es ist klar, daß der regelmäßige Zufluß von Säure in den Kokesthurm von größter Wichtigkeit für seine vortheilhafte Arbeit sein muß. Der ganze Bleikammerproceß ist darauf angelegt, den Gang desselben so continuirlich und stetig wie möglich zu machen, und das große Volumen der Bleikammern dient dabei noch als ein Regulator, ähnlich dem der Gebläsemaschinen, so daß die Gase beim Austritte aus den Kammern mit fast absolut gleichartiger Geschwindigkeit und Zusammensetzung ausströmen oder wenigstens ausströmen sollen. Es wird also zu gleichen Zeiten die gleiche Menge von Salpetergasen austreten, und diese soll im Absorptionsthurm immer wieder die gleiche Menge Schwefelsäure vorfinden, damit weder Salpetergas entweicht, noch zu schwache Nitrose entsteht. Wenn aber die Säure bei gleich bleibender Hahnöffnung aus einem Reservoire ausfließt, so wird dies anfangs, bei vollem Reservoire sehr viel schneller geschehen, als später, wenn das letztere fast leer ist, und es würde also der Thurm in sehr ungleicher Weise gespeist werden. Die Ausflußgeschwindigkeiten einer Flüssigkeit nehmen im Verhältniß zur Quadratwurzel aus den Druck-

höhen ab; das heißt, wenn das Reservoir 1 m hoch gefüllt ist, so wird die Säure doppelt so schnell fließen, als wenn sie nur $^1/_4$ m hoch steht — beides Fälle, welche in der Praxis leicht vorkommen.

Um nun einen ganz regelmäßigen Zufluß der Absorptionssäure in den Thurm zu bewirken, sind verschiedene Vorrichtungen angewendet worden, außer der schon oben nach Schwarzenberg angegebenen. Dahin gehört z. B. das Mariotte'sche Gefäß, Fig. 164 (nach Knapp's chem. Technologie). Es ist das nämliche wie bei den Oellampen mit Sturzgefäß. Der Behälter Z ist mit der Mündung nach unten in einem offenen Bleiuntersatz E so aufgestellt, daß diese Mündung in die daselbst befindliche Schwefelsäure eintaucht. Es kann daher vorerst aus Z nichts ausfließen. Sowie aber die Säure aus E durch das Rohr b auf den Kokesthurm abläuft, sinkt der Spiegel E, die Mündung von Z wird frei, es treten einige Luftblasen ein und Säure fließt so lange aus, bis der anfängliche Stand und die Sperrung der Mündung von Z wieder eingetreten ist. Das Ventil d mit der durch die Stopfbüchse gehenden Ventilstange c dient zum Schließen der Oeffnung von Z, während dieser Behälter durch das Rohr x gefüllt wird.

Fig. 164.

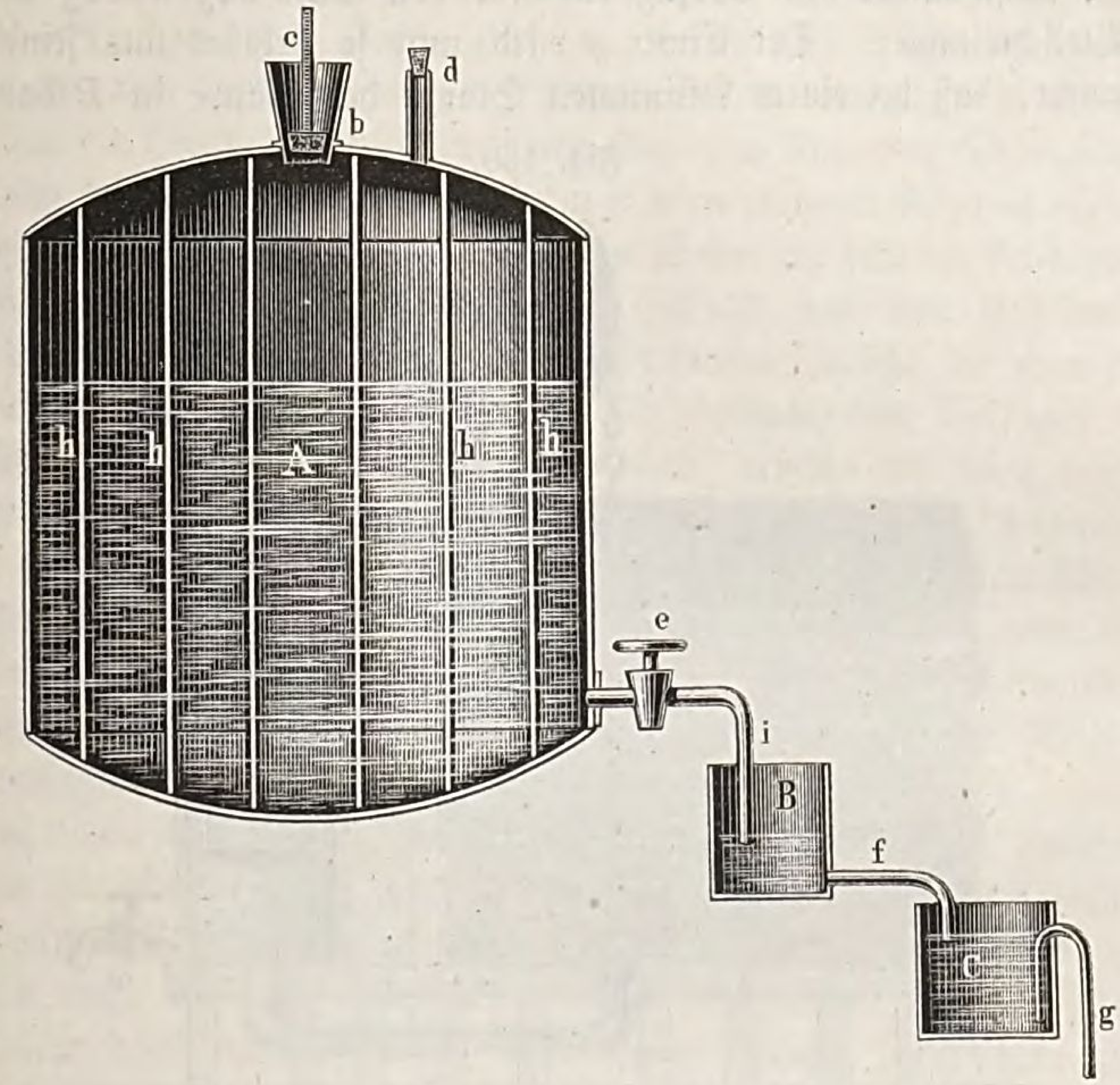


In einfacherer, der Oellampe nicht so direct nachgebildeter Gestalt habe ich dasselbe Princip vor einer Reihe von Jahren in englischen Fabriken angewendet gesehen. In Fig. 165 ist A ein ziemlich großes Bleigefäß, welches durch die vom Boden zum Deckel gehenden, überbleiten Eisenstangen gegen das Zusammensinken geschützt ist. Man brachte diese Stangen namentlich an, weil die Luft in A unter einem geringeren als dem äußeren Druck steht, und nannte deshalb auch diese Gefäße Vacuum=Retorten. Sie werden durch den Trichter b gefüllt, wobei die Luft durch d entweicht, und dann b durch das conische Ventil c und d durch einen Pfropf dicht verschlossen. Der Hartbleihahn e, welcher ganz dicht schließen muß, setzt sich in ein Rohr i fort, welches in das kleine Gefäß B etwa halb hineinragt. Unten ist in B ein Abflußrohr f angebracht, dessen Weite etwas weniger beträgt, als die Bohrung von e. Wenn man nun den Hahn e öffnet, so wird Säure ausfließen und Luft nach A zugleich zurücktreten; da aber die Säure aus B durch f nicht so schnell auslaufen kann, als sie einläuft, so wird ihr Spiegel in B steigen, und sobald er die Mündung von i verschließt, wird keine Säure mehr aus A ausfließen können, weil keine Luft mehr hinein kann; sowie aber aus f wieder so viel ausfließt, daß die untere Mündung von i frei wird, werden einige Luftblasen nach A eindringen und dafür Säure ausfließen, so daß der Säurestand in B immer fast genau derselbe bleiben wird, bis A ganz geleert ist. Die Säure fließt also immer unter demjenigen Drucke aus f aus, welcher durch den Verticalabstand zwischen der Mündung von i und der Ansatzstelle von f bedingt wird, also in ganz gleichmäßigem Strahle. Sie gelangt dann in das

Gefäß *C*, und aus diesem durch den intermittirenden Heber *g* nach dem Kokesthurm.

Die Vacuumretorten sind später wieder aufgegeben worden, weil ihre Wirksamkeit durchaus darauf basirt, daß keine Luft nach dem Gefäße *A* anders

Fig. 165.

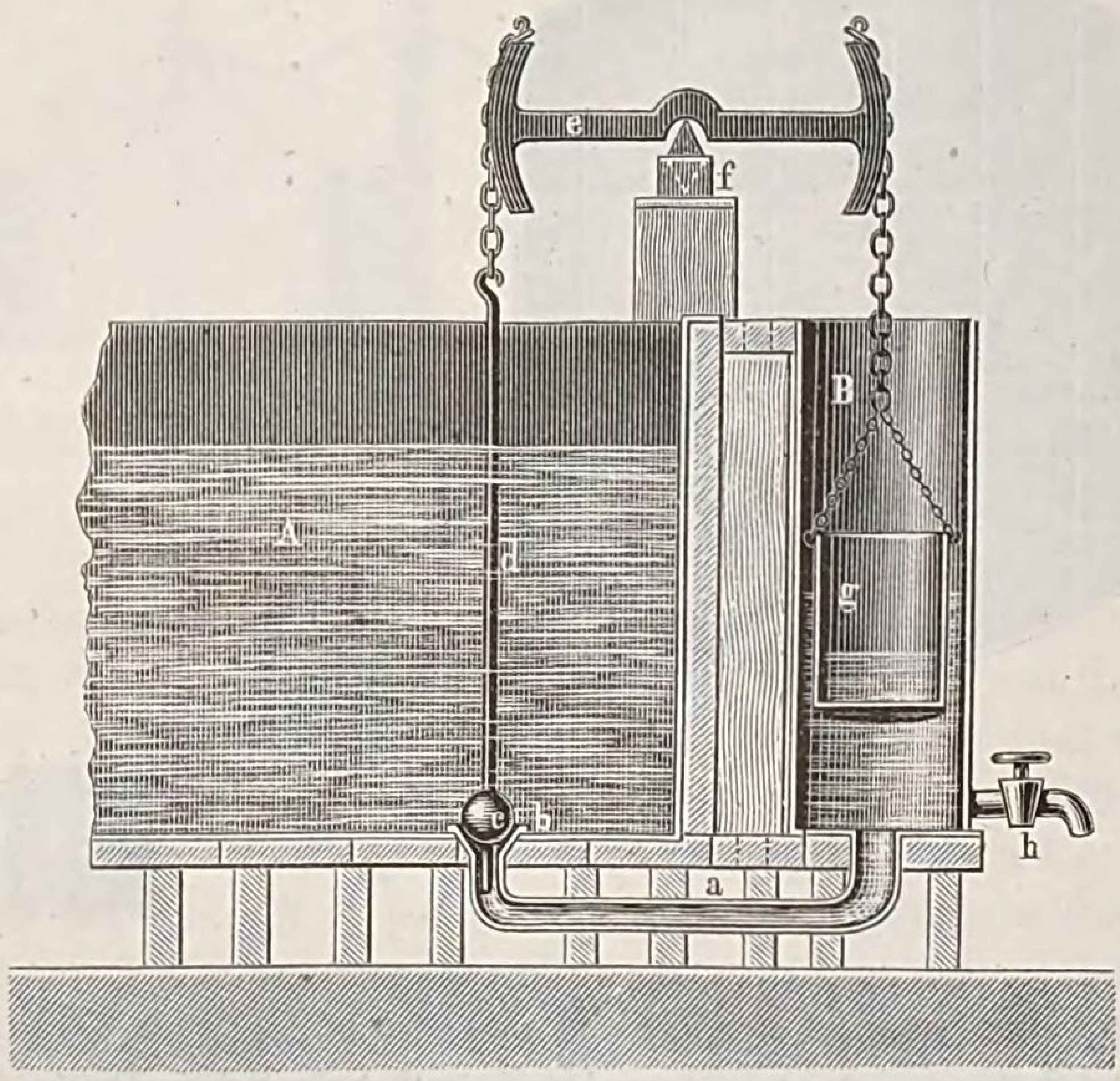


als durch den Hahn *e* eindringen kann; sonst muß das Gefäß *B* überfließen, und die Wirkung des Apparates als Regulator hört überhaupt auf. Es ist aber sehr schwer, die Stellen bei *b* und *d* immer vollkommen luftdicht abzuschließen, und kam öfters ein solches Ueberfließen vor. Auch konnte, wegen des minderen Druckes in *A*, Luft durch die kleinsten Löthfugen im Blei ꝛc. eindringen.

Besser erfüllt den Zweck der in Schwarzenberg's Beschreibung kurz angedeutete Balancierapparat, welcher jetzt etwas ausführlicher erläutert werden soll. In Fig. 166 a. f. S. ist *A* das große Säurereservoir auf der Höhe des Kokesthurmes, ein mit Blei ausgekleideter Holzkasten, welcher nur von Zeit zu Zeit gefüllt wird. Daneben steht ein ebenso hoher, 30 cm weiter Cylinder von Blei, *B*; beide communiciren ganz unten durch das Bleirohr *a*. Nach dem Reservoir *A* zu läuft *a* in einen Hartbleiventilsitz *b* aus, welcher conisch ausgebohrt ist. Darin spielt ein kugelförmiges Ventil *c*, ebenfalls von Hartblei, welches sich nach unten in eine kleine Führungsstange, nach oben in eine überbleite Eisenstange *d* fortsetzt, welche aus *A* herausragt. Sie ist durch eine kurze Kette an einem Arm des eisernen Balanciers *e* aufgehängt. Dieser letztere schwingt mit seinem Centrum auf einer stählernen Schneide *f* und trägt an seinem anderen, gerade über *B* be-

findlichen Arme ebenfalls eine Kette, an welcher ein Bleieimer *g* in den Cylinder *B* hineinhängt. Der Eimer *g* wird so weit mit Säure gefüllt, daß er bis zu einer gewissen Tiefe in die in *B* befindliche Säure einsinkt, und da man durch Zufügen oder Wegnehmen von Säure aus *g* diese Tiefe, und damit den Stand der Säure in *B* selbst, noch nachträglich beliebig reguliren kann, so verdient der Eimer als Schwimmer den Vorzug vor dem von Schwarzenberg abgebildeten soliden Bleischwimmer. Der Eimer *g* wird nun so belastet und seine Kette so lang gemacht, daß bei einem bestimmten Stande der Säure in *B* das Ventil *c*

Fig. 166.



die Oeffnung *b* verschließen muß. Das Ventil *c* mit der Stange *d* und seiner Kette ist nämlich fast ebenso schwer als der Schwimmer *g* mit seiner Kette, und verschließt so lange die Oeffnung *b*, als ein Theil des Gewichts von *g* noch durch den Auftrieb der Säure in *B* entlastet wird. Wenn aber der Hahn *h* zu laufen anfängt, und der Schwimmer sinkt, so wird vermittelst des Balanciers *e* die Stange *d* gehoben und die Kugel *c* läßt die Oeffnung *b* frei; es fließt wieder Säure durch *a* nach *B* hinüber, hebt den Schwimmer *g*, *c* sinkt in seine Stellung zurück und verschließt *b* wieder. So wird in kleinen Oscillationen von *e* immer ganz dieselbe Menge von Säure in derselben Zeiteinheit aus *B* ausfließen, da dies nur von dem Gewichte von *g* und der Länge seiner Kette abhängt, dagegen unabhängig von der Höhe des Säurestandes in *A* ist. Die Enden des Balanciers *e* sind als Bogensegmente gestaltet, um ihre kreisförmige Bewegung mittelst der Ketten in eine geradlinige für die Stange *d* und den Eimer *g* zu übertragen.

So wie der Apparat bisher in den Büchern abgebildet worden und auch in vielen Fabriken ausgeführt worden ist, arbeitet er nicht gut, und ist sogar an vielen Orten, wo er bestand, wieder abgeschafft worden. Erstens findet man den

Balancier immer mit einem hohlen Centrum auf einem Stift schwingend abgebildet; dabei ist aber die Reibung so groß, und wird durch Rosten des Eisens bald so viel größer, daß er nicht mehr oscilliren will und stecken bleibt. Dies kann nicht geschehen, wenn man eine obiger Zeichnung gleiche oder entsprechende Stahlschneide anbringt, ähnlich wie bei feinen Wagen; wenn sie vernickelt ist, hält sie sich vollkommen rostfrei. Vor allem aber darf das Ventil *c* in diesem Falle nicht ein abgestutzter Kegel sein, wie er in den Büchern abgebildet ist. Die Führung durch die Bogenarme des Balanciers ist doch nicht so absolut lothrecht, daß sich ein Ventilconus nicht in seinem Sitz beim Auf- oder Niedergange durch Schiefstellung festklemmen könnte, und dann arbeitet eben der Apparat wieder nicht. Wenn dagegen das Ventil kugelförmig ist, so schadet ein schiefes Auffallen desselben überhaupt gar nichts, da es doch immer schließt, und von Festklemmen ist gar nicht die Rede. Während diejenigen Fabrikanten, welche die eben erwähnte unvollkommene Einrichtung hatten, durch das fortwährende Versagen desselben meist zu ihrer Beseitigung veranlaßt worden sind, arbeitet die oben beschriebene mit größter Leichtigkeit und Regelmäßigkeit, und kann sehr empfohlen werden. Zur Zeit haben manche der größten Fabriken auf eine automatische Regulirung dieser Art, nur aus Unkenntniß der richtigen Construction, ganz verzichtet, und überlassen es den Arbeitern, den Ablaßhahn des Säurereservoirs je nach dessen Füllung zu stellen — ein sehr rohes Verfahren, zu dessen Beibehaltung nach Obengesagtem gar kein Grund vorliegt.

Es ist schon öfters von „überbleiten" Eisenstangen die Rede gewesen, und soll hier ein für allemal gesagt werden, daß man dazu am besten die Eisenstange in ein genau passendes, gezogenes, gepreßtes Bleirohr steckt und beide Enden zulöthet.

Es ist wohl nur selten möglich, das Säurereservoir oben auf dem Absorptionsthurm direkt durch Fall mit concentrirter Säure zu speisen; ganz unmöglich ist dies immer, wo man die Concentration im Gloverthum vornimmt. Man braucht also einen Apparat, um die Säure auf die Höhe des Absorptionsthurmes zu heben; derselbe Apparat wird dann auch angewendet, um die Nitrose und respective die Kammersäure auf die Höhe des Denitrirungs-Apparates zu heben. Gewöhnliche Druckpumpen sind hierzu nicht anwendbar, weil sich solche nicht ohne die Anwendung von Metallen machen lassen, welche von den Säuren angegriffen werden, wenigstens nicht für solche Quantitäten, als die, um welche es sich hier handelt. Zum Glücke hat man zwei Metalle, welche der Schwefelsäure gut widerstehen, nämlich das Gußeisen und das Blei, und mit Hülfe dieser kann man einen Apparat construiren, in welchem die Druckpumpe nur indirekt wirkt, nämlich durch Compression einer Luftsäule, welche dann in den eigentlichen Hebeapparat eintritt und die Säure auf beliebige Höhen drückt. Ein ähnliches Princip wird schon längst in den Zuckerfabriken angewendet, wo man ebenfalls einen Grund hat, um das direkte Pumpen zu vermeiden, nämlich den, daß solche Pumpen nicht ganz rein zu halten sind und durch entstehende Säure die Zuckersäfte verderben würden. Man hebt daher die Säfte dadurch, daß man sie in einen kleinen stehenden Dampfkessel treten läßt, von dessen Boden aus ein Steigrohr abgeht, und daß man oben darauf Dampf einströmen läßt, dessen Druck dann die Flüssigkeit in dem Steigrohr in die Höhe treibt, bis der Monte-jus, wie

man den Apparat nennt, vollständig geleert ist. Da die zu hebenden Säfte meist siedend heiß sind, so werden sie nicht gar zu sehr durch condensirten Dampf verdünnt. Genau in derselben Weise ließe sich nun in der Schwefelsäurefabrikation nicht verfahren; denn die starke Säure würde den einströmenden Dampf sofort condensiren, und somit nicht nur keinen Druck von demselben erfahren, sondern sogar Saugkraft auf ihn ausüben und zugleich ganz verdünnt und heiß, also für Absorption der Salpetergase unbrauchbar werden. Man soll zwar den Dampf in der Art verwenden können (nach Kerl-Stohmann's Chemie, 3. Aufl. VI, 239), daß man mit dem Druckkessel noch einen anderen in Verbindung bringt, und gespannten Dampf in den letzteren eintreten läßt, wo er die Luft darin plötzlich ausdehnt und diese dann auf das Niveau der Säure in dem ersten Kessel drückt und sie in dem Steigrohr hebt. Wenn eine solche Einrichtung wirklich in der Praxis ausgeführt worden sein sollte, so ist sie jedenfalls sehr unzweckmäßig; es wird mehr Dampf dabei gebraucht werden, als man zum Betriebe einer Luftpumpe gebraucht und ein Theil des Dampfes wird ganz sicher hinüber nach dem Druckkessel gelangen und dort condensirt werden.

Es wird also allgemein in der Art gearbeitet (nach Richardson und Watt's Chemical Technology vol. I part V, p. 217 wäre dieses Verfahren zuerst um 1838 von Harrison Blair eingeführt worden), daß man mit einer Luftpumpe, oder eigentlich einer kleinen Gebläsemaschine, comprimirte Luft in dem Druckkessel auf die Oberfläche der Säure wirken läßt, völlig analog wie der Chemiker in seiner Spritzflasche durch Einblasen von, natürlich comprimirter, Luft die Flüssigkeit durch das Steigerohr in die Höhe treibt. Man ist dabei an keine bestimmte Höhe gebunden, wenn man nur die Apparate stark genug macht, um dem Druck zu widerstehen, und wenn die Luftpumpe die nöthige Kraft besitzt.

Die Luftpumpen werden größtentheils so construirt, daß der Dampfcylinder und der Luftcylinder beide auf einer gemeinschaftlichen horizontalen Grundplatte befestigt, resp. an diese angegossen sind, und durch eine gemeinschaftliche Kolbenstange mit einem Kolben an jedem Ende betrieben werden. Ein zwischen Gleitbacken gehendes Querhaupt giebt die Führung und ein ziemlich schweres Schwungrad sorgt für gleichmäßige Bewegung. Die Dimensionen der Pumpe werden je nach der Größe der Fabrik gewählt; für ein Kammersystem von circa 4000 bis 6000 cbm genügt ein Dampfcylinder von 0,204 m, ein Luftcylinder von 0,305 m Durchmesser und ein Hub von 0,457 m, mit 40 bis 60 Touren per Minute, um sämmtliche concentrirte Säure, Nitrose und Kammersäure zu heben. Das Luftdruckrohr ist dabei 0,030 bis 0,037 m weit. Auf die Construction der Ventile dieser Pumpe ist viele Sorgfalt zu verwenden; wenn sie zu heftig schlagen, dauern sie nur sehr kurze Zeit; man muß aber ohnehin immer ein Paar zum Auswechseln haben.

Der Verfasser dieses ließ übrigens den Retourdampf seiner, mit Hochdruck betriebenen, Gebläsemaschine in das Dampfrohr für die Kammern einmünden, deren eigener Dampfkessel nur mit $^2/_3$ Atmosphären Spannung arbeitete, und hatte so den Dampf zur Hebung der Säure fast ganz umsonst, da dann nur der Druckunterschied des Dampfes vor und hinter dem Cylinder als Kohlen consumirend in Betracht kommt.

Man läßt das Druckrohr, welches von sehr starkem Bleirohr angefertigt sein muß, nicht direkt von der Luftpumpe nach dem Druckkessel gehen, weil es dabei gar nicht zu vermeiden ist, daß Säure in den Luftcylinder zurückspritzt und die Ventile oder den Cylinder selbst bald ruinirt. Man führt vielmehr das Luftrohr erst wenigstens 3, besser 4 m in die Höhe, und dann ebenso tief hinunter, ehe es in den Druckkessel mündet. Nahe am Pumpenstiefel ist ein kurzes Zweigrohr mit Hahn angelöthet, aus welchem bei Beendigung des Pumpens die Luft ausgelassen wird. Zuweilen findet man daran auch ein Manometer angebracht; dieses nützt aber nicht viel, denn einmal wird es durch die gewaltsamen Oscillationen bei jedem Kolbenstoß bald ruinirt, und zweitens kann der Arbeiter viel bequemer als durch Anblick des Manometers schon an dem Geräusch der arbeitenden Pumpe und an dem Schlagen der Ventile wahrnehmen, ob sie leicht oder schwer, das heißt mit viel oder wenig Druck arbeitet.

Der Druckkessel selbst findet sich in verschiedenen Formen ausgeführt, am frühesten und auch jetzt noch häufig nach Art einer (englischen) Sodawasserflasche, wie in Fig. 167, als stehender, birnförmiger Cylinder, dann später als liegender Cylinder, Fig. 168, mit zwei aufgeschraubten Deckeln; aber neuerdings in England gewöhnlich, wie es Fig. 169 a. f. S. zeigt, als liegender Cylinder mit einem halbkugelig geschlossenen, und einem halsförmig zusammengezogenen und durch Mannlochdeckel verschlossenen Ende. Die Form Fig. 168 ist gewöhnlich mit Blei ausgekleidet, während bei Fig. 167 und Fig. 169 dies nicht der Fall ist. Man ist in England vollkommen davon abgekommen, das Gußeisen des Kessels durch Blei schützen zu wollen; selbst die Nitrose und die 55grädige Kammersäure greifen das Gußeisen so wenig an, daß man einen solchen Schutz nicht braucht. In der Fabrik des Verfassers wurde ein gußeiserner Druckkessel nach fünfjährigem inten-

Fig. 167.

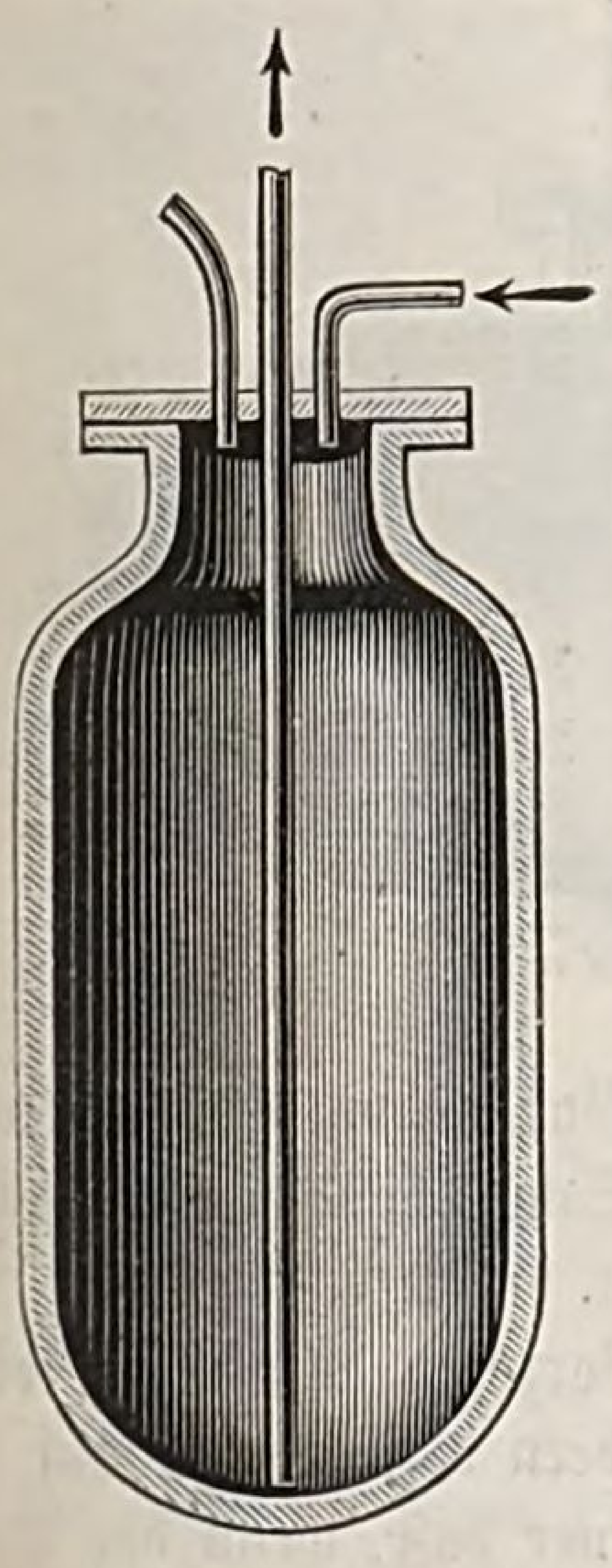
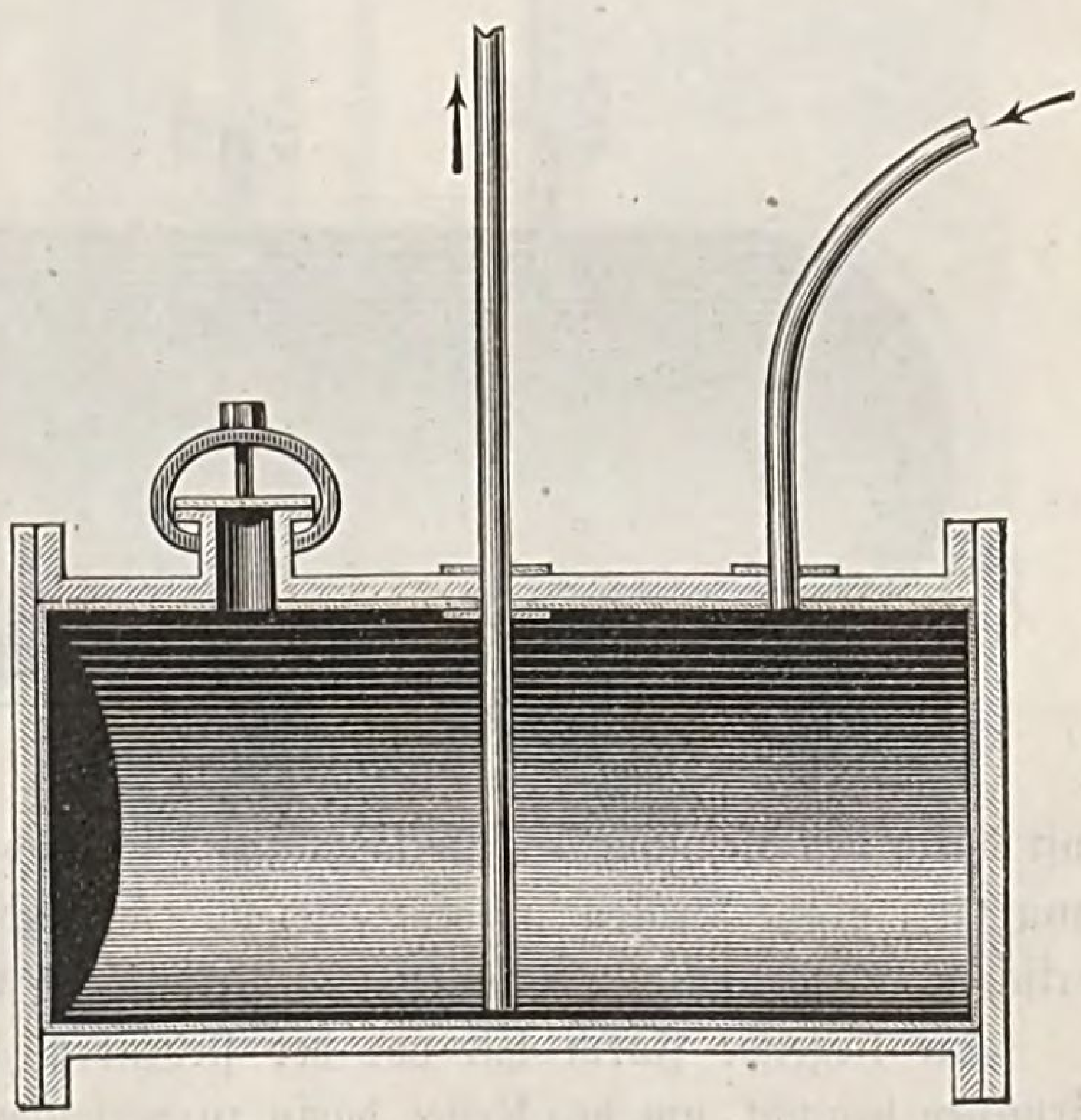
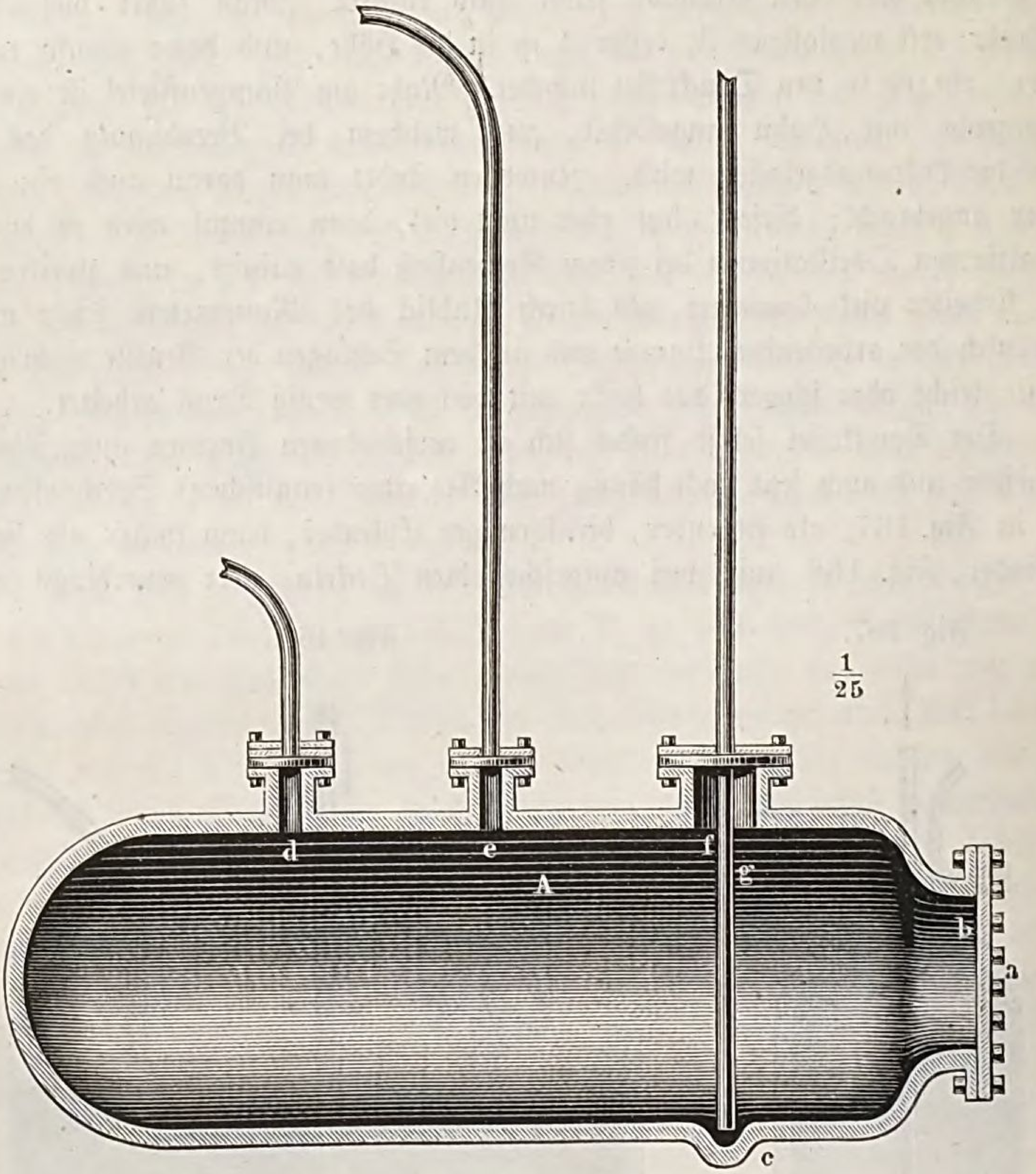


Fig. 168.



sivem Gebrauch für alle drei Arten Säure noch völlig in gutem und brauchbaren Zustande gefunden. Das Ausfüttern mit Blei hat den Nachtheil, daß, sobald

Fig. 169.



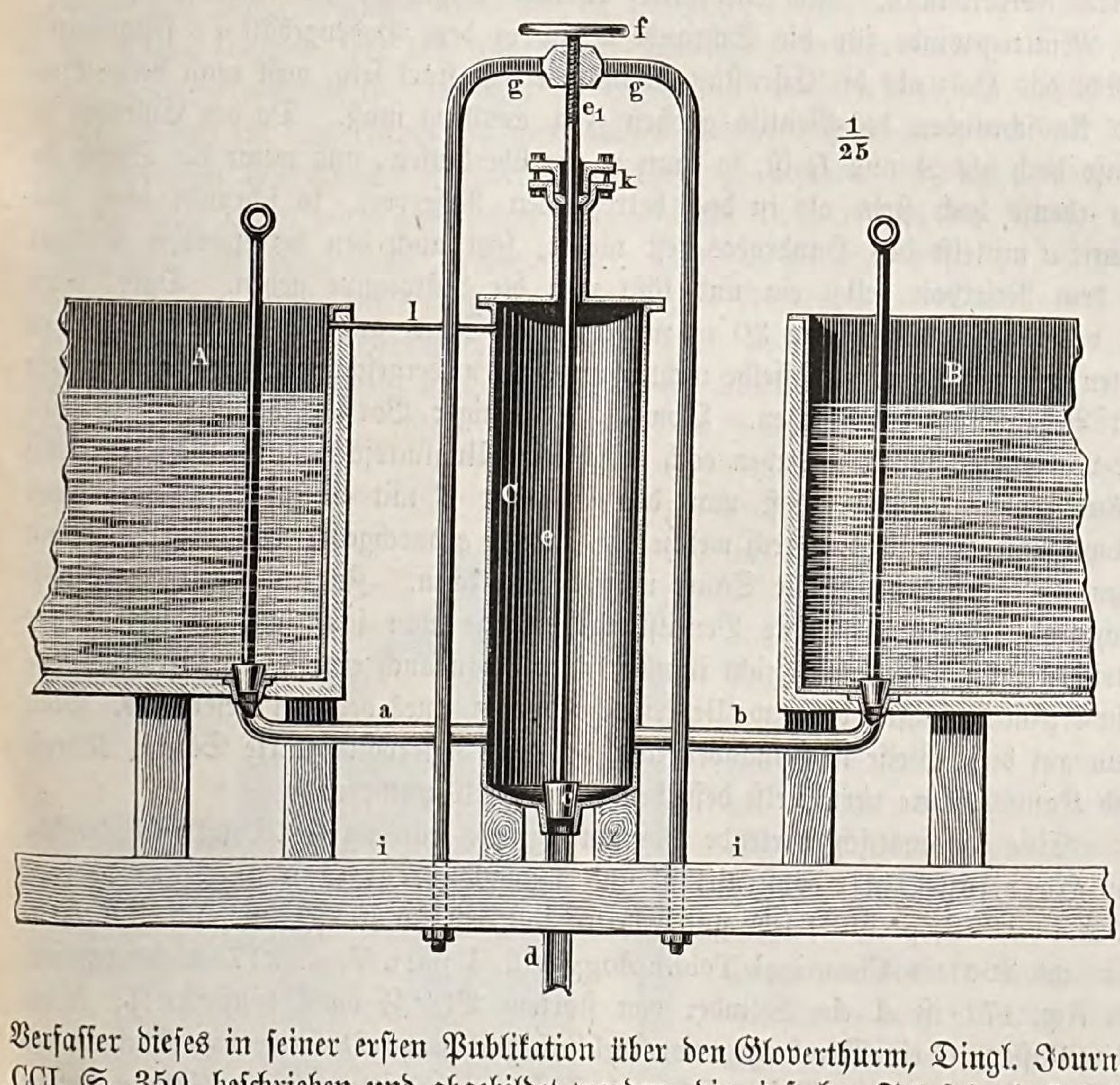
Luft durch den kleinsten Ritz zwischen das Blei und den Gußeisenmantel eindringen kann, sich große Beulen in dem Blei bilden, und der Schutz desselben ganz illusorisch wird, während das Lumen des Kessels sich verengt.

Die liegende Form hat vor der stehenden den Vorzug, daß man keinen Brunnen braucht, um den Kessel darin zu versenken, sondern daß derselbe auf dem Erdboden liegen kann und überall frei zugänglich ist, ferner daß, wenn der Druck zu stark wird, der schwächste Theil, das Mannloch, an der Seite liegt, wodurch beim Herausspritzen der Säure nicht so großer Schaden für Menschen und Maschinerie angerichtet wird, als bei senkrechtem Ausspritzen, besonders wenn man den Cylinder gleich so legt, daß das Mannloch von der Maschinerie abgewendet ist.

In Fig. 169 bedeutet *A* den Druckkessel, dessen Wände 0,050 m stark sind. *b* ist der Hals mit dem durch Schrauben angesetzten Mannlochdeckel *a*; ein dicker Gummiring bewirkt die Dichtung. *c* ist eine angegossene Ausbuchtung an der Unterseite von *A*, in welche das Steigrohr *g* hineinragt, um den Inhalt aus *A*

so gut wie vollständig austreiben zu können. *d e f* sind drei Stutzen, von denen *d* zur Einführung der Säure, *e* zu der des Luftrohres und *f*, der weiteste, zu der des Steigrohres dient. Die Röhren haben sämmtlich starke angelöthete Bleiflanschen, welche auf dem Flansch der Stutzen *d e f* aufliegen, und indem lose Eisenringe oben darauf gelegt und alle drei durch Schraubenbolzen zusammengezogen werden, wird die Dichtung eine vollkommene. Der Füllstutzen *d* kann auch offen gelassen und nach jeder Füllung durch eine kleine aufgeschraubte Scheibe verschlossen werden; meist findet sich jedoch ein Einlaßventil für die Säure von der Gestalt, wie sie Fig. 170 zeigt. (Eine davon etwas verschiedene Form ist vom

Fig. 170.



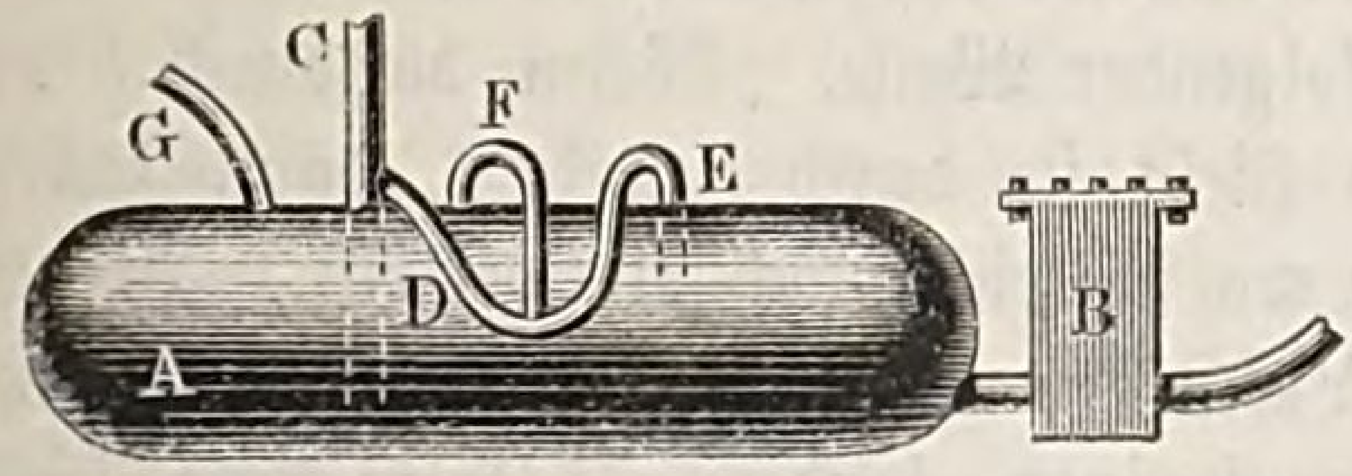
Verfasser dieses in seiner ersten Publikation über den Gloverthurm, Dingl. Journ. CCI, S. 350, beschrieben und abgebildet worden; die einfachen Stöpsel mit Hebelstangen, wie sie sonst in den Büchern, sämmtlich nach Muspratt, abgebildet sind, können keinen großen Druck aushalten.) *A* und *B* sind Säurereservoirs, welche nicht gerade so dicht bei dem Druckventil *c* aufgestellt zu sein brauchen, als es die Figur angiebt. *C* ist ein Cylinder von starkem Blei, etwa 0,25 cm weit, dessen Mündung so hoch wie die Oberseite der Reservoire ist, welcher aber tiefer als diese ist, so daß sie durch die von ihrem Boden abgehenden Röhren *a* und *b* mit dem Cylinder *C* in Communication versetzt werden können. *a* und *b* laufen im Boden der Reservoire in Hartbleiventilsitze aus, und sind für gewöhn-

lich durch conische Ventile mit langem überbleitem Handgriff geschlossen; ein Druck wird auf diese von unten nicht ausgeübt; sie brauchen also nicht mit besonderen Hülfsmitteln dagegen versehen zu sein. Wenn man den Inhalt eines der beiden, oder auch eines dritten, in der Zeichnung nicht sichtbaren, aber ebenso mit *C* communicirenden Säurekasten nach dem Druckkessel gelangen lassen will, so lüftet man den betreffenden Stopfen im Boden, während auch das Bodenventil *c* in *C* offen ist. Das letztere, welches sehr gut in seinen Hartbleisitz eingeschliffen sein muß, communicirt durch das Rohr *d* mit dem betreffenden Füllstutzen des Druckkessels. Nach oben setzt es sich in die überbleite Eisenstange *e* fort, welche oben in ein Schraubengewinde e_1 ausläuft und mit dem Handrade *f* gedreht werden kann. Ein sehr starker eiserner Bügel *g g* mit einem entsprechenden Muttergewinde für die Schraube e_1 ist in dem Bodengebälk *i i* festgebolzt; sowohl das Holz als die Eisenstangen müssen sehr stark sein, weil man beim Ein- und Ausschrauben des Ventils großen Zug ausüben muß. Da der Cylinder *C* ebenso hoch als *A* und *B* ist, so kann er nie überlaufen, und wenn die Säure in ihm ebenso hoch steht als in dem betreffenden Reservoir, so schraubt man das Ventil *c* mittelst des Handrades fest nieder, setzt auch den betreffenden Stöpsel in dem Reservoir selbst ein und läßt nun die Luftpumpe gehen. Dabei wird der volle Druck der (häufig 30 m zu hebenden) Säure auf dem Ventil von *c* von unten lasten, und wenn dasselbe nicht ganz dicht niedergeschraubt ist, wird Säure mit Vehemenz herausspritzen. Obwohl bei einiger Vorsicht des Arbeiters dies nie vorkommen sollte, so haben doch verschiedene Unglücksfälle durch Bespritzen mit Säure dahin geführt, daß man den Cylinder *C* mit einem Deckel und einer Stopfbüchse *k* versieht, durch welche die Stange *e* durchgeht; das Spritzen kann dann nichts schaden, da die Säure nicht heraus kann. Zugleich dient die Stopfbüchse als Führung für die Ventilstange, welche man sonst auf anderem Wege erreichen muß. Zuweilen (nicht immer) findet man auch ein kleines Verbindungsrohr *l* zum Abführen des etwa Ueberspritzenden in eines der drei Reservoirs. Man kann auf diese Weise nacheinander aus den drei Reservoirs starke Säure, Nitrose und Kammersäure vermittelst desselben Druckkessels pumpen.

Eine automatisch wirkende Vorrichtung zur Füllung der Druckkessel, welche von Harrison Blair construirt ist und nach Mactear (Journ. of the Society of Arts 1878, p. 558) sehr gut arbeiten soll, ist im Folgenden nach Richardson und Watt's Chemical Technology vol. I part V, p. 217 wiedergegeben. In Fig. 171 ist *A* ein Cylinder von starkem Blei [? wohl Gußeisen!]; *B* ein Ventilkasten, *C* ein Druckrohr, von welchem das Rohr *D* ein wenig oberhalb des Kessels abgezweigt ist. *D* setzt sich nach *E* fort und tritt dort etwa 10 cm tief in das Innere des Kessels ein. *F* geht nur gerade durch die Gefäßwandung hindurch und vereinigt sich mit *D* an dessen tiefster Stelle. *G* ist das Rohr, welches die Luft von der Pumpe herbringt. So lange als *D* keine Säure enthält, wird die Luft aus dem Kessel hindurchpassiren und da auf diese Weise in dem Kessel kein Druck herrscht, so wird er sich von dem Ventilkasten aus füllen. Wenn aber das Gefäß voll ist, so kann die Luft nicht mehr aus *F* heraus; die Flüssigkeit wird dann in *E* emporgetrieben, dessen obere Wölbung niedriger als die von *F* liegt, und indem sich die Heberröhre *D* füllt, kann die comprimirte Luft über-

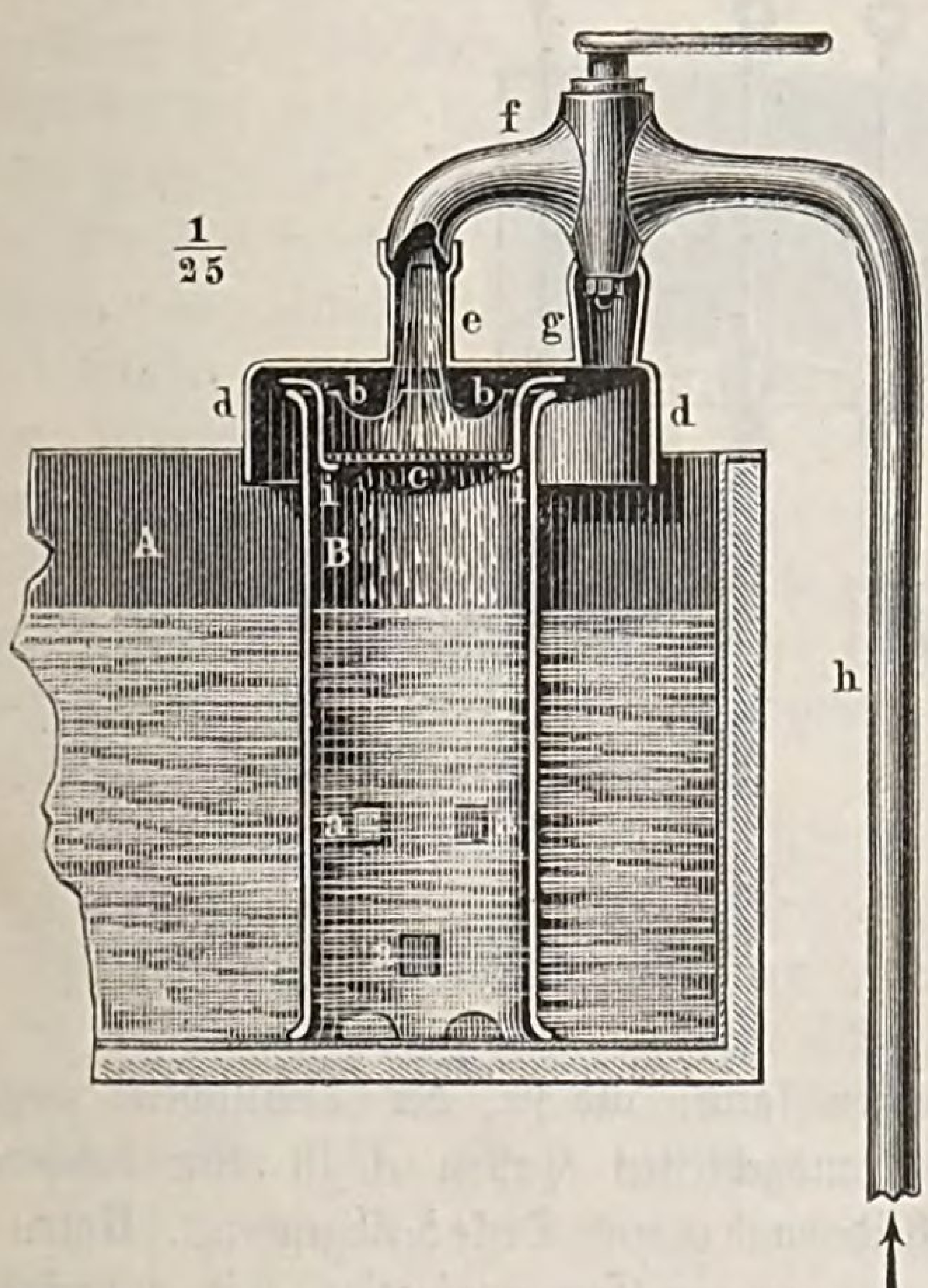
haupt nicht mehr auf andere Weise wirken, als daß sie die Säure in dem Druckrohre *C* herauftreibt und nach einem beliebigen Orte schafft. Sowie nun aber der Säurespiegel in dem Kessel sinkt, wird dies auch gleichzeitig in *D* der Fall sein, und sobald die untere Biegung von *D* freigeworden ist, wird die Luft hindurchströmen, die noch in *D* befindliche Flüssigkeit mit fortreißen und jetzt, nach Aufhebung des Druckes, das Spiel von neuem durch Füllung des Kessels von *B* aus beginnen, ohne daß die Luftpumpe überhaupt unterbrochen wird.

Fig 171.



Wenn dagegen, bei der allgemeiner üblichen Construction, die Operation des Pumpens beendigt ist, so fängt die Luftpumpe, welcher jetzt kein Widerstand mehr geboten ist, auf einmal an mit rapider Geschwindigkeit zu gehen und durch das Geräusch den Arbeiter darauf aufmerksam zu machen, daß sie still gestellt werden muß; jetzt wird auch sofort der Lufthahn an dem von der Pumpe zum Druckkessel führenden Rohre aufgemacht. Trotzdem wird es nicht zu vermeiden sein, daß die comprimirte Luft mit den letzten Antheilen der Säure aus dem Druckrohre oben mit Vehemenz heraustritt, und um dem Herumschleudern von Säure dabei vorzubeugen, muß man besondere Einrichtungen treffen, wie z. B. diejenige in Fig. 172. Man sieht daselbst in dem zur Aufnahme der Säure dienenden Reservoir *A* einen unten und oben offenen Bleicylinder *B* stehen. Derselbe ist unten an einigen Stellen ausgezackt und die in ihn geschnittenen Löcher *a a* tragen noch weiter zur freien Communication der Flüssigkeit zwischen *B* und *A* bei. Auch oben ist der Rand von *B* mit einigen ziemlich großen Ausschnitten *b b* versehen. In dem Cylinder *B* hängt von oben an einigen Bleistreifen *i i* die siebartig durchlöcherte Platte *c* herein, und er ist ferner von dem Deckel *d d* bedeckt, welcher jedoch nur lose aufliegt, und gerade vermittelst der Bleistreifen *i i* in einiger Entfernung von dem Rande von *B* gehalten wird, so daß die Luft zwischen dem letzteren und *d* entweichen kann. *d* hat einen

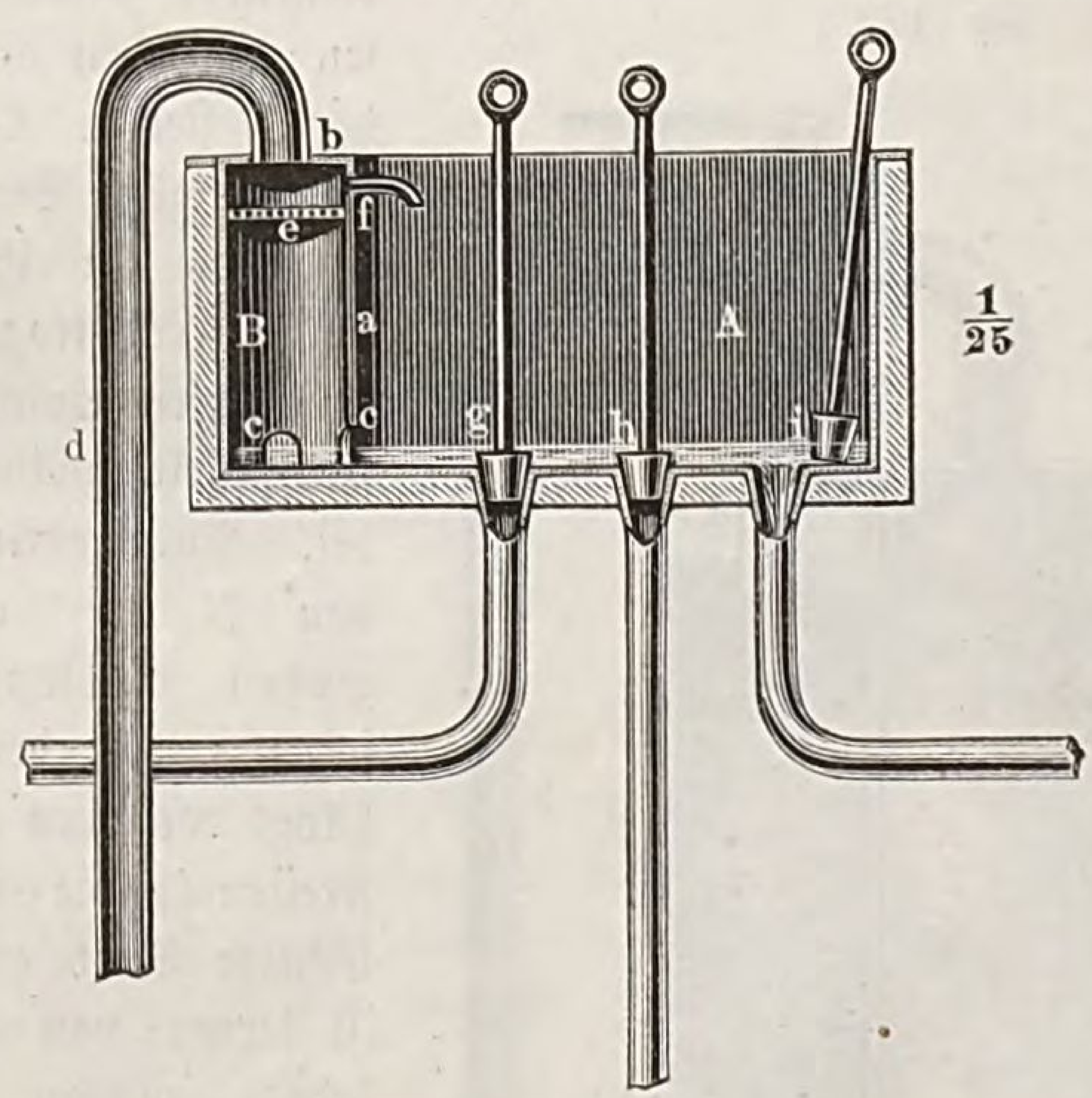
Fig. 172.



0,20 m tief herabreichenden Rand. Central über *B* ist *d* mit einem Röhrenansatz *e* versehen, in welchem der Hartbleihahn *f* des Druckrohres *h* eingelöthet ist; da es außerordentlich schwer ist, einen solchen Hahn, namentlich bei großem Drucke, dicht zu halten, so ist derselbe unten von dem Rohre *g* umgeben, welches ebenfalls in *d* einmündet und das Abtropfende nach *A* ableitet.

Die Vorrichtung wirkt nun in folgender Weise. Wenn die durch *h* emporgetriebene Säure oben ankommt, so fließt sie durch *f* und *e*, dann durch das Sieb *c* und in den Cylinder *B*, von wo sie leicht nach *A* übertritt. Wenn aber im letzten Stadium ein gepreßter Luftstrom zugleich mit Säure ankommt, so kann nicht nur die letztere nicht herumspritzen, sondern es kann auch nicht der Luftstrom auf die Oberfläche der Säure im Reservoir in der Art wirken, daß sie umhergeschleudert wird, denn er bricht sich an dem Siebe *c*, und entweicht durch die Oeffnungen von *c* und den ringförmigen Raum unter *d* ohne Schaden; die ihn begleitende Säure aber fließt durch das Sieb *c* ruhig ab. Der Hahn *f* (und das Rohr *g*) sind übrigens nur dann nöthig, wenn man mit einem einzigen Druckrohre mehrere ziemlich weit von einander entfernte Reservoire versehen will, z. B. eines auf dem Absorptionsthurm und zwei auf dem Gloverthurm; dann muß man das Druckrohr in zwei Zweige theilen und jedem seinen Abschlußhahn geben, von denen nur der des gerade zu füllenden Reservoirs geöffnet wird. Wenn jedoch die zu füllenden Reservoire nahe an einander liegen, so braucht man keine Hähne, sondern kann sich der einfacheren Vorrichtung Fig. 173 bedienen, welche

Fig. 173.



man auch noch bedeutend kleiner machen kann, als sie, der Deutlichkeit wegen, dort gezeichnet ist. In dem kleinen ausgebleiten Kasten *A* ist eine besondere Abtheilung *B* durch eine bleierne Scheidewand *a* und Decke *b* abgegrenzt. Unten ist die Wand von *B* mit den Auszackungen *c c* zur Communication mit *A* versehen. Das Druckrohr *d* mündet in den Deckel *b*; die Luft stößt sich an dem Siebe *e*

und entweicht unschädlich aus der Röhre *f*. Im Boden von *A* sind drei Ventilsitze *g h* und *i*, welche mit ebensoviel, nach verschiedenen Reservoiren führenden Röhren verbunden sind; aber nur eines der Ventile wird immer offen gelassen (in der Zeichnung grade *i*); die anderen beiden bleiben durch Pflöcke verschlossen; die mit ihnen communicirenden Reservoire empfangen also nichts.

In kleineren Fabriken ist gewöhnlich nur ein Druckkessel vorhanden, welcher abwechselnd dazu dient, um sämmtliche starke Säure, Nitrose und Kammersäure aufzupumpen. Dabei muß freilich die Luftpumpe immer feiern während der Zeit, daß der Druckkessel sich aus irgend einem der Reservoire füllt; aber wenn das Kammersystem nicht 4000 bis 6000 m übersteigt, ist Zeit genug dafür vorhanden. Wo aber mehr Kammern (abgesehen von ihrer Gruppirung zu Systemen) vorhanden sind, da wird man wenigstens zwei Druckkessel gebrauchen, von denen gewöhnlich der eine für concentrirte Säure und für Nitrose, der andere für Kammersäure verwendet wird; alsdann kann immer noch dieselbe Luftpumpe den Dienst thun, indem man ihr Luftdruckrohr mit zwei, durch Ventile abschließbaren, Abzweigungen versieht und immer einen Kessel sich füllen läßt, während der Inhalt des anderen aufgepumpt wird. Dabei wird also die Luftpumpe besser ausgenützt.

Anstatt des Gay-Lussac'schen Kokesthurmes werden auch in manchen Fabriken, doch sehr selten in größeren, und überhaupt nur ausnahmsweise, Absorptionsapparate von der Art Woulff'scher Flaschen gebraucht. Ein solcher ist, nach Schwarzenberg (S. 390), in den Figuren 174 und 175 im Aufriß und Grundriß im Maßstabe von $^1/_{50}$ dargestellt. Derselbe besteht aus dreißig bis vierzig fast 1 Meter hohen Krügen *k*, welche von Thon gefertigt und gut gebrannt sind. Sie stehen durch Rohre *b* aus demselben Material mit einander in Verbindung, welche in die Hälse *c* eingesetzt und durch Verstreichen mit Oelkitt dicht gemacht sind. Nachdem die aus der letzten Bleikammer entweichenden Gase im Kanal *a* möglichst entwässert worden sind, durchströmen sie die Krüge und kommen auf diesem Wege mit Schwefelsäure von etwa 62° B. in Berührung, mit welcher jene bis zum dritten Theil ihrer Höhe angefüllt sind. Sie geben ihre salpetrige Säure an die Schwefelsäure ab, und werden dann bei *d* durch ein Abzugsrohr oder durch einen Schornstein in die Atmosphäre fortgeführt.

Um die Krüge auf bequeme Weise zu füllen, kann man in deren Halsöffnungen *f* Röhren *h* einstecken, welche oben trichterförmig erweitert sind, und die fast bis auf den Boden der Krüge herabgehen, und also durch die in denselben befindliche Säure abgesperrt werden.

Das Abzapfen der Säure geschieht durch die Hähne *g*.

Um zu bewirken, daß die Schwefelsäure eine möglichst große Menge von salpetriger Säure aufnimmt, läßt man sie in jeder Reihe der Krüge 24 Stunden lang verweilen, indem man die erste Reihe täglich einmal ausleert, und dann jeden Krug derselben mit dem Inhalt des entsprechenden Krugs der zweiten Reihe wieder anfüllt. Die Krüge der zweiten Reihe werden darauf mit dem Inhalt jener der dritten Reihe gefüllt und in letztere läßt man frische Schwefelsäure einfließen.

Es ist vortheilhaft, die zweite Reihe der Krüge in höherem Niveau als die

Fig. 174.

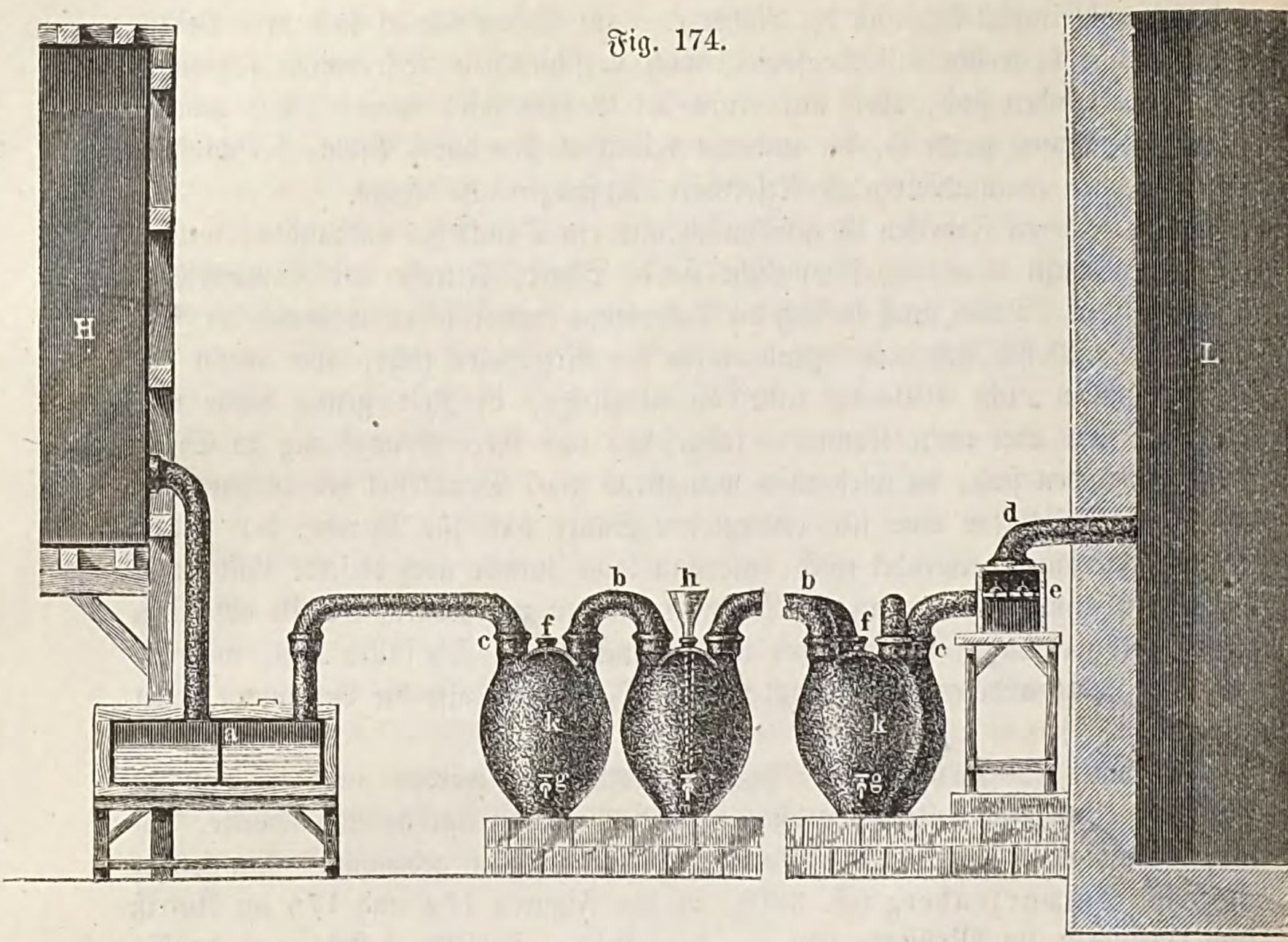
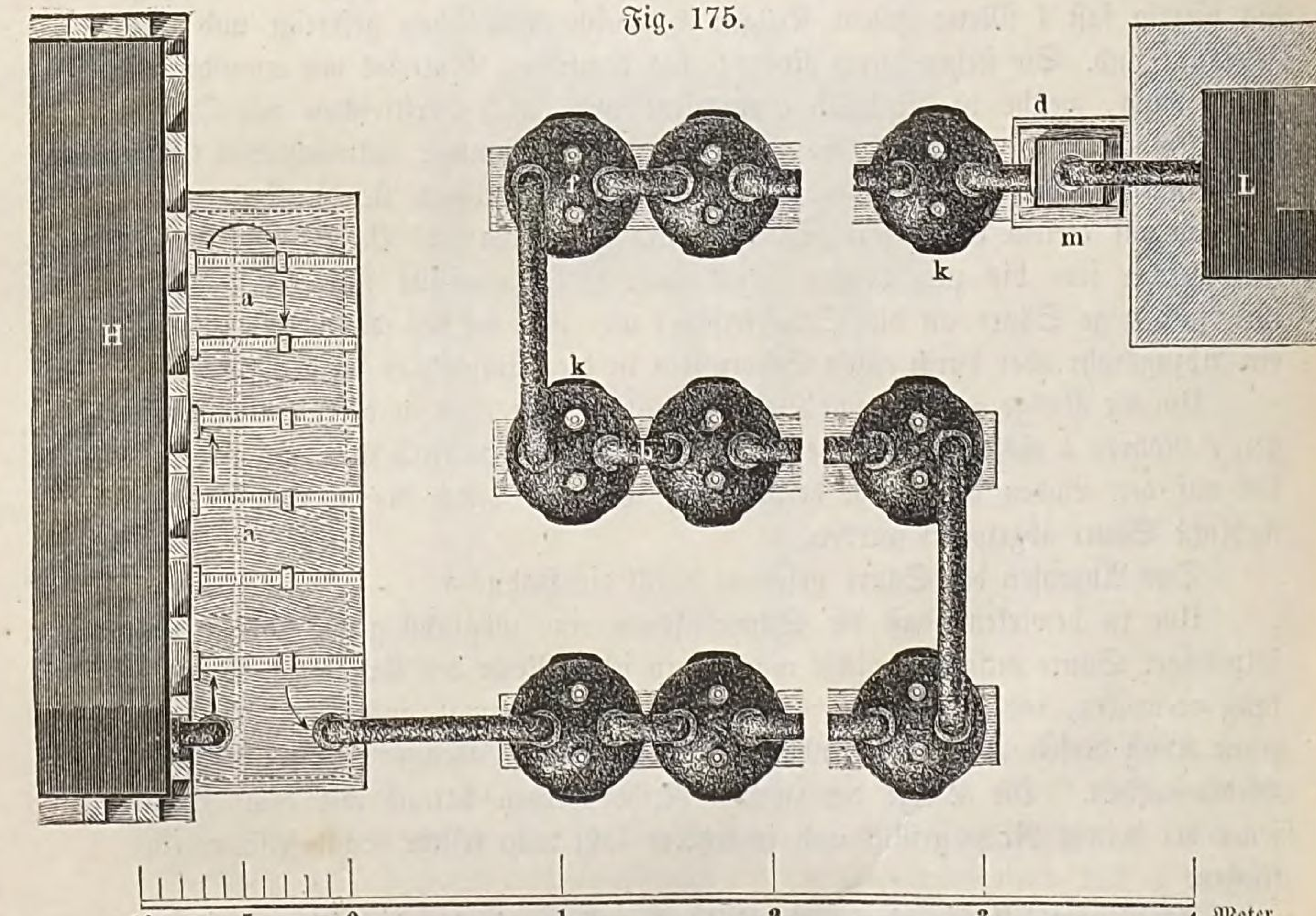


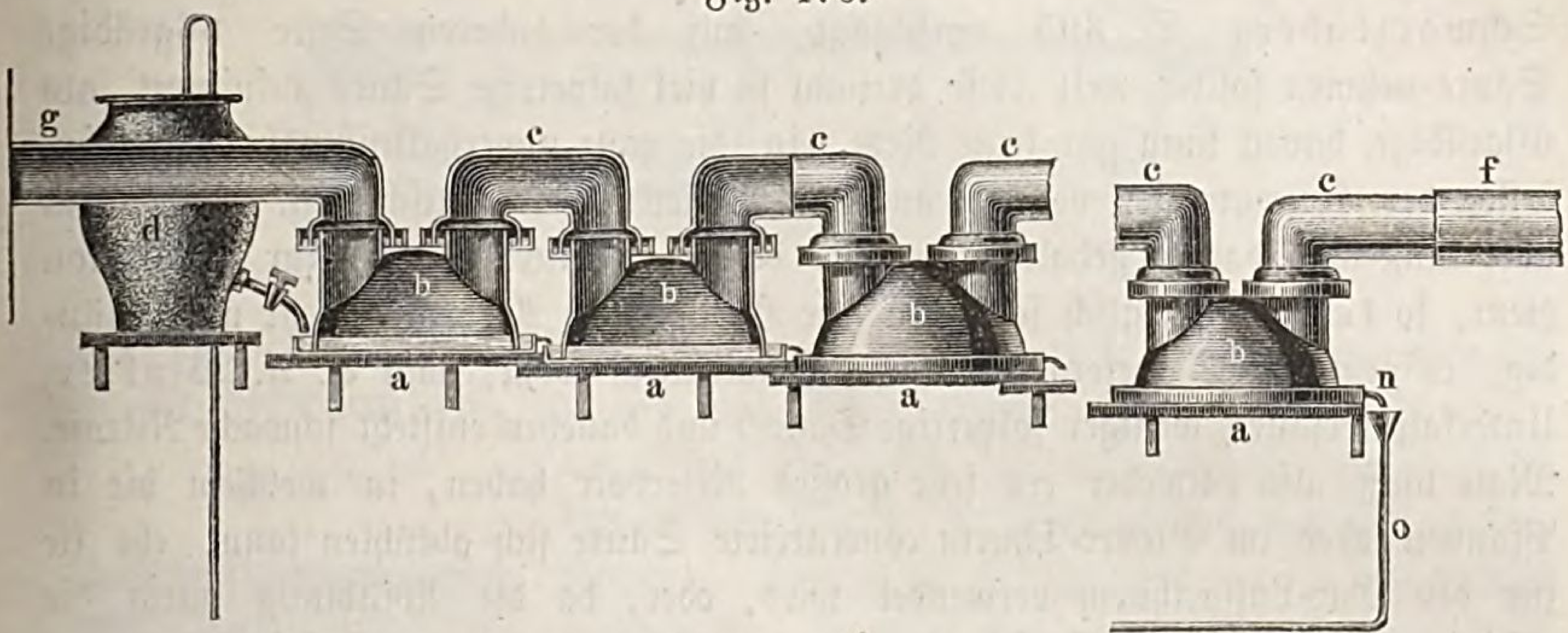
Fig. 175.



erste, und die dritte Reihe wiederum höher als die zweite aufzustellen, damit die Säure aus jeder höheren Reihe ohne Weiteres in die zunächst tiefere abfließen kann. Die Krüge der obersten Reihe speist man aus einem darüber stehenden Reservoir.

Anstatt der Krüge wendet man in einigen Fabriken große Schüsseln *a* an, welche, wie Fig. 176 zeigt, mit Glocken *b* überstülpt werden, die man durch weite

Fig. 176.



Röhren *c* mit einander verbindet. Diese Einrichtung gewährt den Vortheil, daß die einzelnen Stücke des Apparates leichter und billiger hergestellt, daß denselben größere Dimensionen gegeben werden können, und daß die Schwefelsäure von selbst durch alle Schüsseln des terrassenförmig aufgestellten Apparates in der dem Gasstrom entgegengesetzten Richtung fließt.

Diese Apparate sind freilich viel billiger anzulegen als Kokesthürme, aber stehen ihnen an absorbirendem Effect so sehr nach, daß sie sich für großen Betrieb nicht gut eignen.

Nach dem Obengesagten braucht nur noch sehr wenig über die Arbeit mit dem Absorptionsthurm gesagt zu werden. Man hat dabei auf folgende Punkte zu achten:

Das Gas, welches in den Thurm eintritt, muß in der betreffenden Laterne deutlich rothe Farbe zeigen; dagegen muß die Austrittslaterne, hinter welcher man zweckmäßig ein weiß angestrichenes Brett anbringt, absolut farblos sein. Auch das oben aus dem Thurm, resp. dem mit ihm verbundenen Schornstein austretende Gas darf nicht, so wie es sich mit der äußeren Luft mischt, rothe Dämpfe geben. Ferner muß das Kammergas, ehe es in den Thurm tritt, so trocken und so kalt als möglich sein, um die Absorptionssäure nicht zu verdünnen oder zu erwärmen. Zu diesem Zwecke giebt man auch schon in der letzten Kammer sehr wenig Dampf, so daß ihre Säure auf etwa 50° B. bleibt, und führt oft das Gas noch durch ein längeres Rohr oder einen Kanal, oder in einen flachen Kasten mit mehreren vertikalen Scheidewänden (siehe Fig. 174 und Fig. 175) worin es im Zickzack hin- und herstreichen muß. Bei diesen Vorrichtungen kann, namentlich im Sommer, noch Wasser zur äußerlichen Abkühlung zu Hülfe genommen werden; auch wird an den Boden des Kastens wohl schon concentrirte Schwefelsäure gebracht, um die Gase zu trocknen, was aber nur den Thurm einigermaßen anticipirt.

Die zur Absorption dienende Säure muß allermindestens 60° B. zeigen; doch ist das eben ein Minimum, welches man immer zu überschreiten suchen sollte; Säure von 61° absorbirt schon viel besser, solche von 61½° oder 62° noch besser. Wenn man irgend kann, wird man immer 62grädige Säure zur Absorption anwenden. Man wird solche Säure aus dem Gloverthurm mit Leichtigkeit gewinnen können; weniger leicht aus den auf den Pyritöfen stehenden Pfannen, wo die Säure meist nur bis 60° kommt. Daß man aber, wie es Schwarzenberg S. 395 vorschlägt, auf der anderen Seite 66grädige Säure nehmen sollte, weil diese dreimal so viel salpetrige Säure aufnimmt, als 60grädige, davon kann gar keine Rede sein; die ganz unverhältnißmäßigen Mehrkosten der Concentration von 62 auf 66° verbieten dieses entschieden. Vor allem aber muß auch darauf gehalten werden, daß die Säure, welche zur Absorption dient, so kalt als möglich sei. In der Hitze ist die Absorption sehr unvollständig; es geht viel Salpetergas verloren (namentlich wohl, nach C. A. Winkler, Untersalpetersäure, weniger salpetrige Säure) und daneben entsteht schwache Nitrose. Man muß also entweder ein sehr großes Reservoir haben, in welchem die in Pfannen oder im Glover-Thurm concentrirte Säure sich abkühlen kann, ehe sie für den Gay-Lussacthurm verwendet wird, oder, da die Abkühlung durch die alleinige Wirkung der Luft sehr langsam vor sich geht, namentlich im Sommer, und in großen Fabriken ganz enorme Reservoire dafür nöthig sein würden, man wendet eine specielle Kühlvorrichtung an. Als solche findet man in vielen Fabriken Doppelrinnen angebracht, eine äußere, mit Wasser gefüllte, und eine innere, in welcher die heiße Säure läuft. Es ist dabei meist nicht thunlich, daß man dem Kühlwasser, nach rationellen Kühlprincipien, einen dem der Säure entgegengesetzten Strom anweist, weil bei der Länge der nöthigen Rinnen dazu kein Fall vorhanden ist. Auch haben solche Doppelrinnen die unangenehme Tendenz, daß sich der Boden aufbläst, wenn einmal ein etwas größerer Druck an einzelnen Stellen stattfindet, weil das Blei in der Hitze von seiner ohnehin geringen Festigkeit noch mehr einbüßt. Diesem Uebelstande kann man vorbeugen, wenn man verfährt, wie es Fig. 177 andeutet, nämlich etwa alle 10 m in der Rinne ein Rohr anbringt, welches von dem Doppelboden durch die obere Rinne in die Höhe steigt, und sich über deren Seite biegt; es kann dann bei stärkerem Drucke das Wasser aus dem Doppelboden heraustreten, ohne sich mit der Säure zu mischen. Auch dient das aufsteigende Rohr zum Entweichen der Luftbläschen, welche oft in dem Wasser enthalten sind und eine Stauung desselben, sowie ein Aufblasen der Rinne bewirken können.

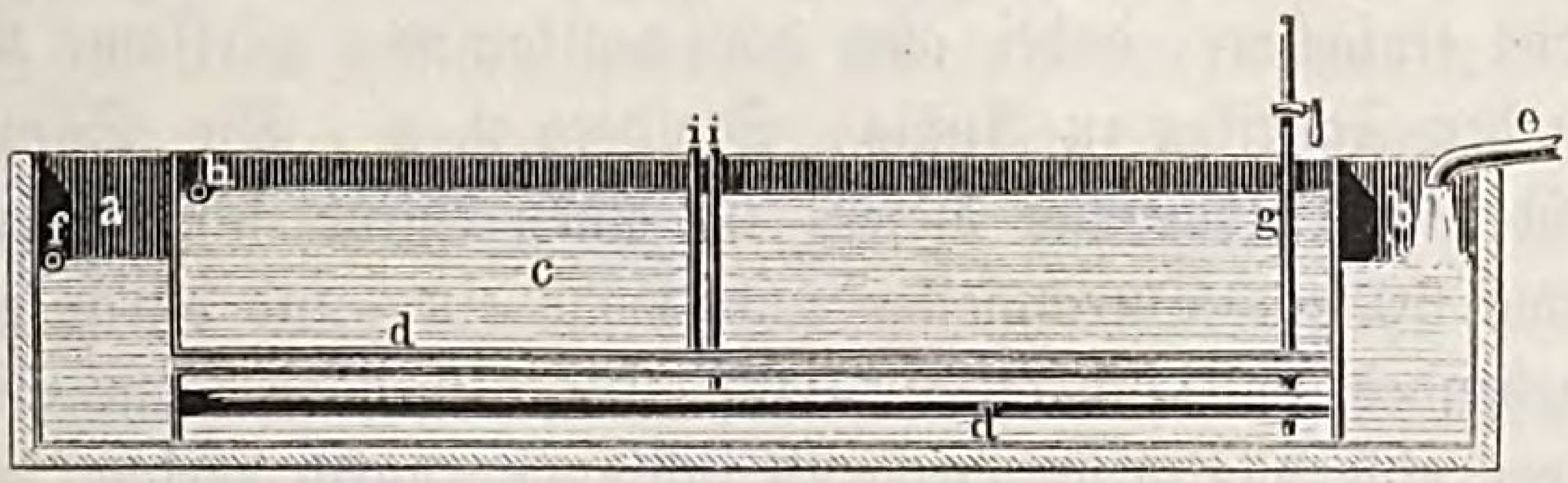
Fig. 177.



Unter den sehr mannigfaltigen Vorrichtungen zum Kühlen der starken Säure, welche bei aller Verschiedenheit sämmtlich einen gemeinsamen Zug tragen, nämlich das häufige Schadhaftwerden, wird folgender Apparat in den englischen Fabriken für den leistungsfähigsten gehalten. Fig. 178 ist ein Längsdurchschnitt nach der Linie *A B* des Grundrisses Fig. 180, Fig. 179 ein Querschnitt nach der Linie *C D* desselben. Die Zeichnung ist im Maßstabe von 1 : 25 angelegt, jedoch muß der Kühltrog und die entsprechenden Röhren in der Regel länger sein, als es hier gezeichnet ist, um der Figur keine zu große Ausdehnung zu geben.

Für eine Produktion von wöchentlich 100 Tonnen Säure z. B. sollte der Trog im Ganzen 6 m lang sein. Der Trog ist 1,2 m breit und 0,6 m hoch und mit Blei ausgekleidet; zwei vertikale Scheidewände von Blei theilen ihn in drei Abtheilungen, zwei kleine *a* und *b* an den Enden und eine große *c* in der Mitte.

Fig. 178.



In *a* und *b* befindet sich Säure, in *c* Wasser; *a* und *b* sind verbunden durch etwa 20 Bleiröhren *d d*, von 31 mm Weite, welche in die Querscheidewände eingelöthet sind und dieselben zugleich so absteifen, daß sie dem Drucke der Flüssigkeiten gut widerstehen können. Die heiße Säure fließt nun durch das Rohr *e* ein, sammelt sich in der Abtheilung *b* und fließt durch die Röhren *d d* nach der Abtheilung *a* hinüber, um durch das durch die Wand des Troges gehende Rohr *f* wieder abzufließen. In dem inneren Kasten *c* fließt kaltes Wasser durch das Rohr *g* ein und das heiße Wasser durch *h* wieder aus. Der Strom der Säure durch die vielen Röhren wird nun ein

Fig. 179.

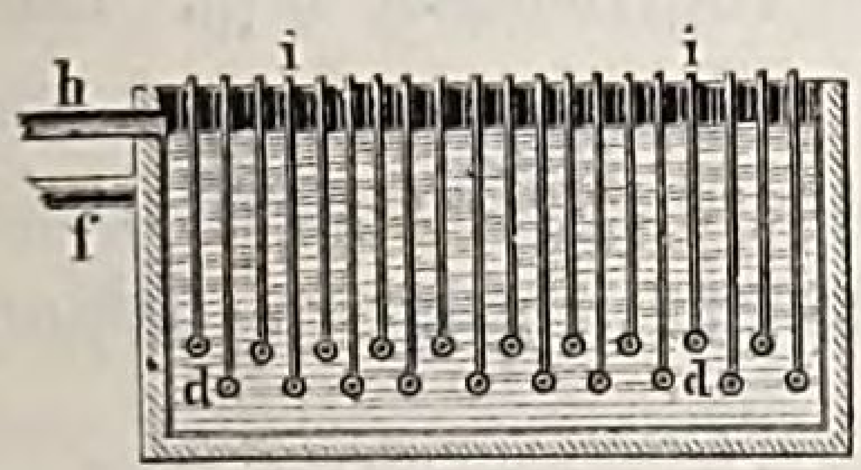
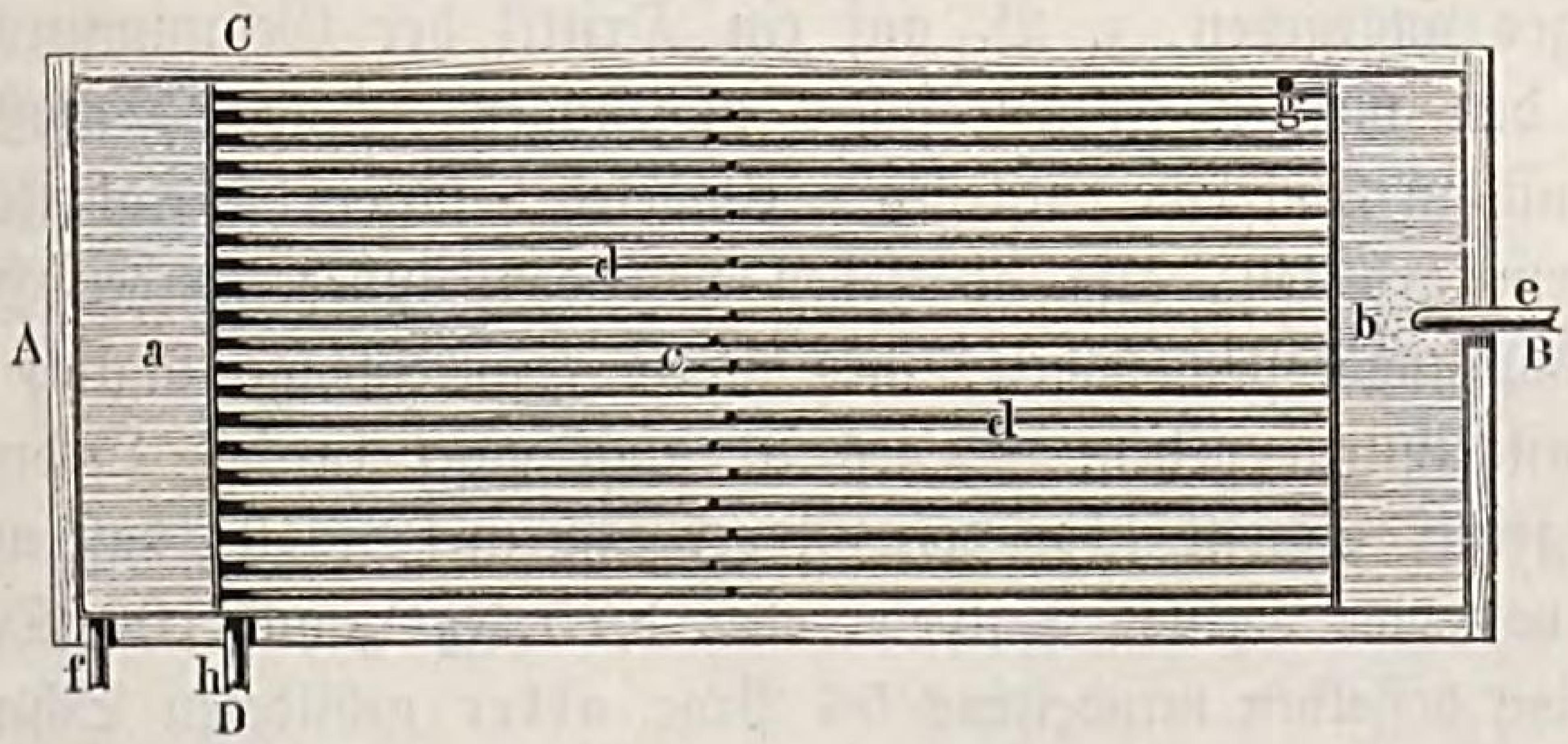


Fig. 180.



sehr langsamer sein, und die Säure findet Zeit genug, ihre Wärme an das Kühlwasser abzugeben. Die vertikalen 22 mm weiten Röhrchen *i i*, welche auf jeder der Röhren *d d* aufsitzen, und über den Wasserspiegel in *c* herausragen, dienen dazu, um einmal dem oft mit der heißen Säure gehenden Gase einen Ausweg zu verschaffen, und zweitens um bei Verstopfungen der Röhren sie ausblasen zu können. Der Apparat wird alle drei Wochen entleert, gereinigt und nachgesehen; auch ist es gut, täglich mehrmals das Kühlwasser mit Lackmuspapier auf Säure zu prüfen, obwohl höchst selten etwas gefunden wird. Die Säure kühlt sich darin mit Leichtigkeit von 130° C. bei *e* auf 37° C. bei *f* ab, und kann bei dieser

letzteren Wärme unbedenklich zum Absorbiren genommen werden, während schon Säure von 50° C. merklich schlechter absorbirt, und wärmere natürlich noch schlechter. In einer anderen größeren Fabrik sah ich einen Trog von 30 m Länge und 1,2 m Breite, in welchem die, vorher von 132° auf 100° in einer Doppelrinne abgekühlte Säure an einem Ende eintrat und das andere Ende auf 15° abgekühlt verließ; diese Einrichtung langte für drei Kammersysteme von je 4000 cbm aus.

Eine viel einfachere, dabei aber doch vollkommen wirksame Kühlvorrichtung findet sich in den Fabriken zu Außig, Stolberg u. a. Die Säure des Glover-Thurms fließt unmittelbar aus diesem in einen cylindrischen Trog aus dickem Blei von etwa 60 cm Durchmesser und Höhe ein, und durch ein vom Boden desselben abgehendes und sich wieder nach oben biegendes Rohr wieder aus. In dem Trog liegt eine eng gewundene Bleischlange, durch welche fortwährend von oben eingeleitetes kaltes Wasser strömt, das sich in dem vom Boden aufsteigenden Theil der Schlange erwärmt erhebt und oben weggeleitet wird. Die Kühlung geht darin gewöhnlich bis 40° und wird durch Stehenlassen in Reservoirs vollendet, ließe sich aber leicht bis auf 30 bis 35° schon in dem Apparate selbst bringen. Diese Art der Kühlung ist sehr rationell, weil die oben einströmende heiße Säure mit dem oberen, heißesten Theile der Wasserschlange in Berührung kommt, während die schließlich vom Boden aus abfließende, so weit als möglich erkaltete Säure noch durch das ganz kalte Wasser in dem untersten Theile der Schlange abgekühlt wird.

Unter gewöhnlichen Umständen wird man zur Absorption im Gay-Lussacthurme mindestens die Hälfte der überhaupt producirten Säure verwenden müssen. Man bekommt dieselbe im Glover-Thurm vollständig ohne andere Kosten als die des Aufpumpens wieder; bei anderen Denitrirungsvorrichtungen kommen die Kosten des Eindampfens dazu. Häufig findet man die nöthige Quantität von Absorptionssäure geringer angegeben, z. B. auf ein Drittel der Gesammtproduktion; dies ist aber in den meisten Fällen sicher ungenügend, und es muß dadurch ein großer Verlust an Salpeter entstehen. Umgekehrt lassen die Fabriken, welche mit Glover-Thurm arbeiten, also abgesehen von den unbedeutenden Hebekosten gar keine Eindampfungskosten haben, ihre ganze Säuremenge täglich einmal durch den Gay-Lussacthurm gehen. Dies ist auch ganz in der Ordnung. Bode berechnet in seiner Schrift über den Glover-Thurm (S. 49), daß man bei einem Verbrauche von vier Theilen Salpeter oder 1,75 N_2O_3 auf 100 Säure von 66° zur Absorption desselben mindestens 56 Proc. aller gebildeten Schwefelsäure von 60° braucht, wenn man ganz gesättigte (1,75 N_2O_3 enthaltende) Nitrose darstellen wolle. So starke Nitrose erhält man aber im gewöhnlichen Betriebe nicht, und muß also erheblich mehr als 56 Proc. der erzeugten Säure durch den Gay-Lussacthurm fließen lassen, wenn man nicht Salpeter verlieren will.

Die Nitrose, d. h. die am Fuße des Gay-Lussacthurmes herauskommende Säure, soll nur etwa $^1/_2$° B. schwächer sein, als die oben aufgegebene „starke" Säure; anderenfalls ist zu viel Feuchtigkeit in den Thurm gelangt. Sie stellt im wesentlichen eine Lösung von Kammerkrystallen (Nitrosulfonsäure) in Schwefelsäure vor, kann aber daneben auch noch ein wenig Salpetersäure oder Untersalpetersäure enthalten; nach manchen Chemikern enthielte sie nicht unbedeutende

Mengen von Salpetersäure oder Untersalpetersäure, während ich das Gegentheil bei allen von mir untersuchten Proben normaler Nitrosen gefunden habe. Bei richtiger Behandlung soll die Nitrose nur wenig gefärbt sein, und nur ganz schwach nach salpetriger Säure riechen; aber beim Verdünnen mit Wasser, besonders mit warmem, soll sie lebhaft schäumen und dicke, rothe Dämpfe ausgeben. In manchen Fabriken begnügt man sich wohl mit diesem rohen Kennzeichen, um die Güte der Nitrose kennen zu lernen; in allen besseren Fabriken aber unterwirft man sie einer wirklichen Laboratoriumsuntersuchung, nach einer der früher (am Schluß von Cap. II) beschriebenen Methoden, welche in sehr kurzer Zeit auszuführen sind, am besten der Chamäleon- oder der Quecksilbermethode; mit Hülfe derselben kann man von Tage zu Tage sehen, ob der Gehalt der Nitrose an Salpeterverbindungen zu- oder abnimmt. Im ersteren Falle wird man, bei sonst damit übereinstimmenden Kennzeichen des Kammerganges, einen Anhaltspunkt dafür bekommen, daß man etwas Salpeter abbrechen kann; im zweiten Falle aber wird man früher als auf irgend einem anderen Wege entdecken können, wenn es an Salpeter zu mangeln beginnt, und den Fehler verbessern können, ehe irgend ein Schaden dadurch geschehen ist. Jedenfalls sollte der Gehalt der Nitrose nie unter 1 Proc. N_2O_3 betragen; über $2^1/_2$ ist sie auch wieder zu stark, und liegt die Gefahr vor, daß unabsorbirtes Salpetergas entweicht, was eben durch die Farbe der zweiten Laterne controlirt wird. In diesem Falle muß man mehr concentrirte Säure oben aufgeben, und, wenn Ueberfluß an Salpetergasen im Kammersystem ist, etwas weniger Salpeter resp. Salpetersäure verwenden.

Die genauere Zusammensetzung der Nitrose soll an einigen Beispielen erörtert werden. Nach Winkler fand sich in einer Thurmsäure der Halsbrücker Hütte:

Schwefelsäure	60,200
Wasser	37,191
Salpetrige Säure	2,550
Salpetersäure	0,256
Organischer Farbstoff	0,022
	100,219

Kolb (Bull. Soc. Mulh. 1872, p. 235) Wagner's Jahresbericht 1873, S. 249) giebt folgende Analysen:

Dichtigkeit	1,714	1,721
Schwefelsäure H_2SO_4 . . .	76,7	75,8
Salpetrige Säure N_2O_3 .	1,6	3,17
Salpetersäure N_2O_5 . . .	0,9	1,14
Bleisulfat $PbSO_4$ . . .	0,006	Spuren

Diese Resultate wird man jedoch kaum als sicher gelten lassen können, soweit es die Salpetersäure betrifft, nachdem ich in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft X, 1078 (ausführlicher in Dingler's Journ. CCXXV, 291) nachgewiesen habe, daß die Salpetersäure, welche Winkler und Kolb in der Nitrose gefunden haben, mit großer Wahrscheinlichkeit erst durch ihre analytische

Methode hineingekommen ist, wie es Winkler auch als offen hinstellt. Ich selbst fand sowohl in einer von mir künstlich dargestellten, als auch in einer von der Schwefelsäurefabrik zu Uetikon am Zürichsee bezogenen Nitrose keine merklichen Mengen von Salpetersäure (resp. Untersalpetersäure), sondern nur salpetrige Säure, und zwar in der Säure von Uetikon, welche bei 15° 1,691 Volumgewicht hatte, 2,44 Gewichtsprocent N_2O_3, entsprechend 5,46 Gewichtsprocenten Natronsalpeter. Dasselbe Resultat habe ich auch bei anderen Fabriknitrosen gefunden, z. B. bei derjenigen von Dieuze und von G. C. Zimmer (Mannheim). Auf der anderen Seite wollen Hurter (Dingl. Journ. CCXXVII, 472) und Davis (Chem. News. XXXVII, 125) mehr oder weniger NO_2 in der Nitrose gefunden haben; aber die Untersuchungsmethoden können auch hiermit etwas zu thun haben.

Das Gelingen der Arbeit mit dem Gay-Lussacthurm hängt vor allem von richtiger Regulirung des Zuges ab. Arbeitet man mit zu wenig Zug, so wird von vornherein der Kammerbetrieb durch das fortwährende Ausblasen von Gas und durch alle die früher erwähnten dabei auftretenden Nachtheile, namentlich auch durch das Verhalten des Pyrits in den Brennern, geschädigt werden. Aber auch der Gay-Lussacthurm selbst wird dann nicht ordentlich arbeiten; denn wenn es an Sauerstoff in der letzten Kammer vor dem Austritte der Gase fehlt, so wird noch Stickoxyd vorhanden sein, welches sich nicht höher oxydiren kann, und unabsorbirt durch den Thurm geht, um dann erst beim Austritt in die äußere Luft rothe Dämpfe zu bilden. Daneben aber wird in diesem Falle noch schweflige Säure vorhanden sein, und diese wirkt noch schlimmer, indem sie auf die noch vorhandene Nitrosulfonsäure in der Säure, mit welcher die Kokes in dem Thurme getränkt sind, zersetzend wirkt und ihre Stickstoffverbindungen ebenfalls als Stickoxyd fortführt. Bei dem früher oft betonten Gehalt der Austrittsgase von 5 bis 6 Proc. Sauerstoff kann dies nicht in irgend erheblichem Maße vorkommen, außer bei Gegenwart von viel arseniger Säure.

Wenn auf der anderen Seite zu viel Zug vorhanden ist, also bei armen Röstgasen, so wird die schweflige Säure nicht Zeit haben, sich in den Kammern als Schwefelsäure zu condensiren, wird zum Theil noch in den Thurm gelangen, und daselbst die eben erwähnte Zersetzung und Verlust der Nitrose hervorrufen.

In beiden Fällen wird also ganz dieselbe Erscheinung eintreten, als ob die letzte Kammer keinen Ueberschuß an Salpetergasen enthielte, und wenn man mit dem Salpeter zu sehr geizt, so wird man ihn in der That auf die eben beschriebene Weise erst recht verlieren, indem die schweflige Säure den Stickstoff der Nitrose als Stickoxyd in die Luft jagt.

Ein solcher, natürlich ganz fehlerhafter Gang des Thurmes wird sich ankündigen: durch das Entweichen von rothen Dämpfen aus dem Schornstein, durch die Analyse der Nitrose, und schon durch deren Aussehen, indem die sonst ganz oder fast farblose Flüssigkeit dunkelviolett bis zur Undurchsichtigkeit wird und sich mit zahllosen kleinen Bläschen von Stickoxyd ausgefüllt findet, wobei durch Schwefelsäurebildung starke Erwärmung stattfindet (Bode, Anmerkung zu H. A. Smith's Chemie der Schwefelsäurefabrikation S. 122). Das Schlimmste ist also, wenn man abwechselnd schweflige Säure in den Gay-Lussacapparat gelangen läßt und wieder nicht. Es kann sich dann ebenso abwechselnd nitrose

Schwefelsäure bilden und dieselbe kann ebenso abwechselnd zerlegt werden; bei constantem Zutritt von zu viel schwefliger Säure in den Thurm kommt es aber gar nicht mehr zu einer Absorption von Salpetergasen, und in diesem Falle ist der Thurm nicht mehr ein Absorptionsapparat, sondern einfach eine Fortsetzung des Kammerraums (Bode a. a. O. S. 124). Man sieht daraus, wie Bode mit Recht sagt, daß in diesem Falle die eine Vervollkommnung, die Wiedergewinnung der salpetrigen Säure, mit Nothwendigkeit die andere nach sich ziehen mußte, nämlich bessere Condensation der schwefligen Säure, oder besseres Ausbringen auf den Schwefel.

Nur der Vollständigkeit wegen sei es hier erwähnt, daß mehrere andere Methoden vorgeschlagen worden sind, um die aus den Kammern entweichenden Salpetergase zu verwerthen; keine einzige derselben hat je viel praktischen Werth besessen und man kann ihnen kaum historischen Werth zusprechen, da sie immer nur ganz vereinzelt angewendet worden sind. So hat z. B. Kuhlmann dreißig Woulff'sche Flaschen angewendet, wovon die ersten zehn mit Wasser, die zweiten zehn mit einer Lösung von Bariumnitrat und die dritten zehn mit in Wasser aufgeschwemmtem Witheritmehl gefüllt waren; die aus den letzten zehn resultirende Menge wird in den zweiten zehn verwendet, wo sich Permanentweiß niederschlägt. Andere haben Kalkmilch oder Ammoniakwasser zur Absorption der sauren Dämpfe verwendet; noch andere bloßes Wasser. Alle diese Mittel sind so viel weniger vortheilhaft oder vollständig als das Gay-Lussac'sche Verfahren, daß sie mit diesem durchaus nicht concurriren können.

Denitrirung der Nitrose.

Die Operation, welche in dem Gay-Lussac'schen Thurme, oder auch in den gleiche Function ausübenden Krugapparaten vor sich geht, und deren Endresultat die Bildung einer mit Salpeterverbindungen mehr oder weniger reich beladenen Schwefelsäure, der „Nitrose“, ist — diese Operation braucht als nothwendiges Complement eine andere, durch welche die an und für sich keine nützliche Verwendung besitzende Nitrose wieder in den Kammerproceß eingeführt wird, um sowohl die von ihr absorbirt gehaltenen Stickstoffverbindungen demselben wieder zuzuführen, als auch die ursprünglich zur Absorption verwendete Schwefelsäure wieder in reinem Zustande zurückzuerhalten. Es läßt sich nicht leugnen, daß Gay-Lussac seine für die Schwefelsäurefabrikation so folgenreich und nützlich gewordene Erfindung in diesem Punkte nicht mit genügendem Erfolge vervollständigt hat, und es ist mehr als wahrscheinlich, daß die langsame Ausbreitung seines Verfahrens, ja das gar nicht seltene Wiederaufgeben desselben, wo es schon eingeführt war, wesentlich darauf zurückzuführen sind, daß das Denitriren der Nitrose zu große Schwierigkeiten, Kosten und Beschädigung von Apparaten verursachte. Die Erfindung des Glover-Thurmes, welcher alles dieses beseitigt, muß daher als fast ebenso wichtig als die des Gay-Lussacthurmes angesehen werden, und in der That datirt die allgemeine Einführung

des letzteren erst von der Zeit, als ihn die Fabrikanten eben mit dem Glover-Thurm combiniren konnten.

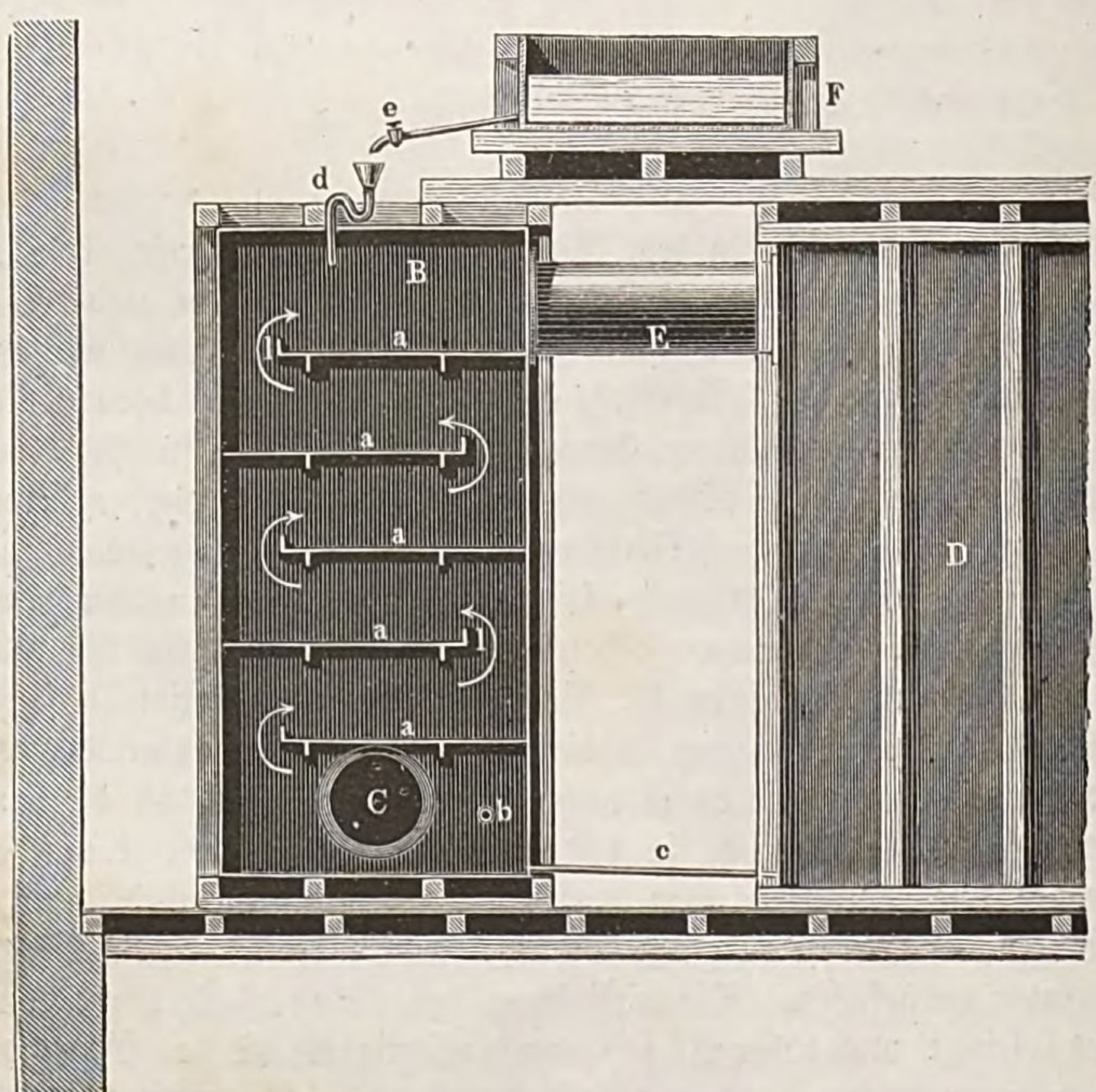
Die verschiedenen Apparate zur Denitrirung der Nitrose sind von Fr. Bode in seiner im Jahre 1876 von dem Verein für Beförderung des Gewerbfleißes in Preußen gekrönten Preisschrift: „Ueber den Glover-Thurm“ eingehend und gründlich beschrieben und kritisirt worden, und es ist im Folgenden Bode's Preisschrift vielfach benutzt worden. Der wesentliche Inhalt desselben ist auch später in Dingler's Journal Bd. CCXXIII bis CCXXV veröffentlicht worden.

Die Methoden zur Denitrirung der Nitrose gründen sich einestheils entweder auf Verdünnung derselben mit heißem Wasser, oder mit Dampf, oder mit beiden zugleich; anderentheils auf die Wirkung der schwefligen Säure, meist combinirt mit einer gewissen Verdünnung. Daß dabei die Nitrosulfonsäure stets zersetzt wird, sei es durch Verdünnung oder durch die Einwirkung der schwefligen Säure, ist aus den oben ausführlich mitgetheilten theoretischen Untersuchungen über dieselbe zu entnehmen. Hier handelt es sich aber um die in der Praxis dazu verwendeten Apparate und Verfahrungsweisen.

Einer der ältesten Apparate findet sich in Payen's Chimie industrielle, und ist daraus auch in die meisten deutschen Lehrbücher übergegangen. Man kann ihn einen „Etagen-Apparat“ nennen. Derselbe ist auch bei Schwarzenberg S. 392 abgebildet und beschrieben, und zwar wie folgt:

„Diese Operation kann in einer kleinen Bleikammer ausgeführt werden, deren

Fig. 181.



senkrechter Durchschnitt in Fig. 181 mit *B* bezeichnet ist. Die Doppelsäure wird zunächst in das über der Kammer aufgestellte Reservoir *F* eingebracht, und gelangt aus demselben durch den Hahn *e*, welcher zur Regulirung des Abflusses dient, und durch das gebogene, oben trichterförmig erweiterte Rohr *d* in die Kammer, die mit horizontalen Bleitafeln *a* versehen ist, über welche die Säure herabfließt. Diese Tafeln sind an drei Seiten mit dem Blei der Kammer zusammengeschmolzen, und an der vierten Seite, wo die Säure abfließt, ist ein niedriger Rand *l* aufgebogen, um eine etwa 0,1 m hohe Schicht von Flüssigkeit zurückzuhalten.

Die Gase strömen unmittelbar aus dem Schwefelofen in die kleine Kammer, wenig über dem Boden derselben, durch das Rohr *C* ein, neben welchem bei *b* der erforderliche Wasserdampf zugeführt wird. Derselbe zersetzt die auf den Tafeln *a* befindliche Flüssigkeit, über deren Oberfläche er hinwegstreicht, indem er mit den Gasen aufsteigt. Oben angelangt, strömt das Gasgemenge mit der entbundenen salpetrigen Säure durch das Rohr *E* in die große Bleikammer *D*, während die von der salpetrigen Säure befreite Schwefelsäure durch das Rohr *c* in das Bassin dieser Kammer abfließt."

Eine andere Form, aber ganz genau demselben Principe entsprechend, ist der von Gay-Lussac selbst herrührende „Denitrificateur". Es ist ein im Grundrisse quadratischer oder kreisförmiger Thurm aus Bleiblech, etwas über dem Boden mit einem Roste versehen und darüber mit Kokes gefüllt. Die Nitrose läuft oben durch eine Brause vertheilt ein; unter dem Roste strömen die Gase der Schwefel- oder Pyritöfen ein, und begegnen der herabtropfenden Nitrose; zugleich strömt entweder noch Wasserdampf besonders ein, oder die Gase werden doch vorher durch mit Wasser gefüllte Tröge geführt, wobei sie ebenfalls reichlich Wasser aufnehmen mußten.

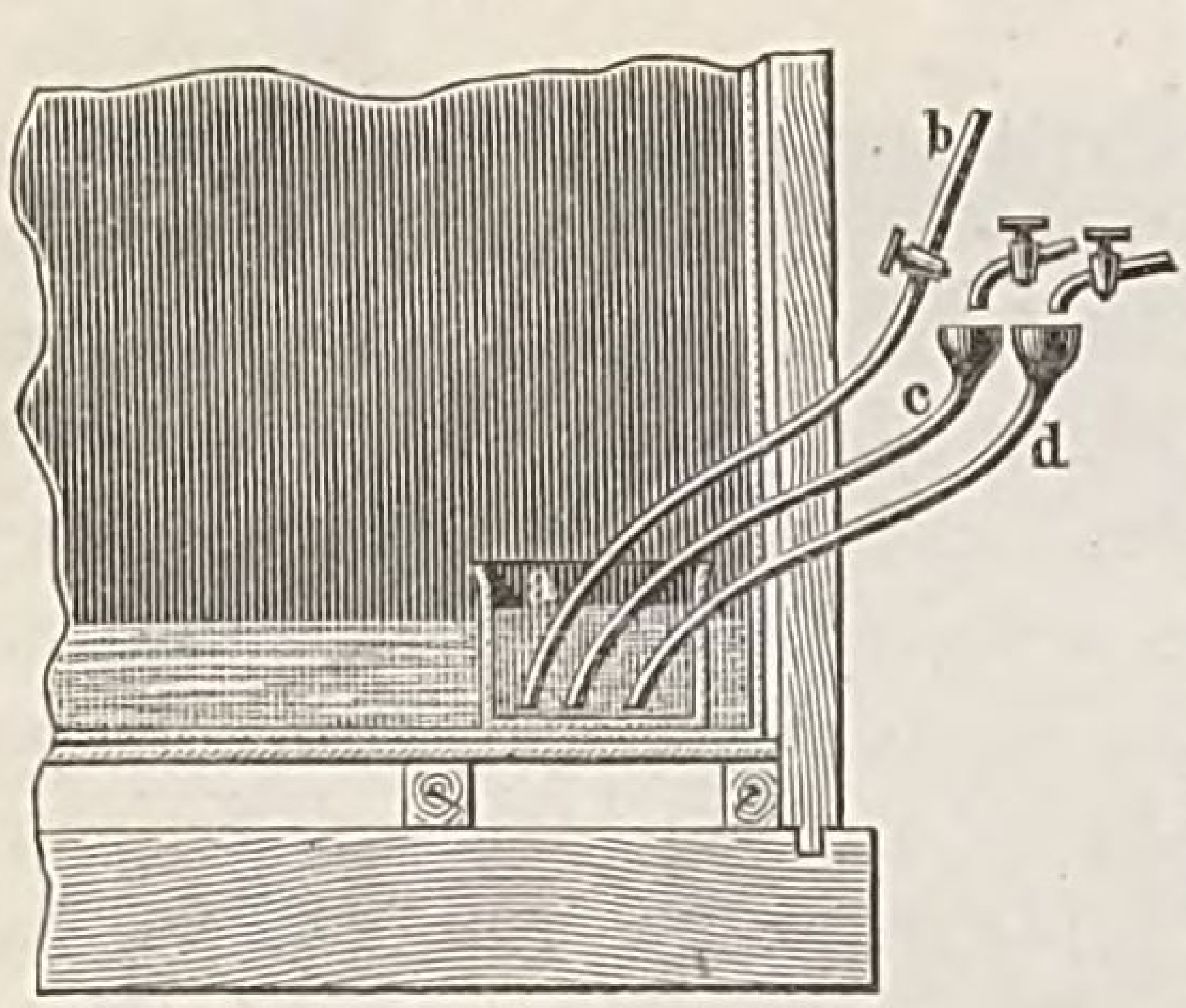
In diesen Apparaten wirkte also die Verdünnung durch den Wasserdampf und die schweflige Säure zu gleicher Zeit denitrirend ein, und die Säure soll unten vollständig von Stickstoffverbindungen befreit ankommen, freilich so verdünnt, daß man sie nur in die Kammer fließen lassen kann. Solche Apparate sind wohl nirgends mehr am Leben zu finden, und zwar aus guten Gründen. Da die Säure in ihnen doch ebenso verdünnt wird, wie bei der Denitrirung mit heißem Wasser oder Dampf allein, so haben sie vor dieser gar keinen Vorzug, und in der That wurden sie auch zunächst durch die letzteren beiden Verfahren verdrängt. Dagegen haben die eben beschriebenen Apparate den Nachtheil, daß sie außerordentlich wenig dauerhaft sind, wegen der starken Abnutzung des Bleies. Diese ist schon bei den Vorkammern (Tambours) ungemein stark, und selbst unter den besten Umständen, bei Anwendung des Glover-Thurms und einer ganz großen ersten Kammer, auch in dieser noch so merklich, daß man sie von stärkerem Blei als die folgenden Kammern machen muß, wenn sie eben so lange als diese dauern soll. Die Schuld daran tragen eben theilweise die Hitze der Gase, theilweise die Salpeterverbindungen selbst. Um wieviel mehr das aber in einer ganz kleinen Vorkammer, wie sie der Etagenapparat oder der Gay-Lussac'sche Denitrificateur vorstellt, der Fall sein mußte, leuchtet ein. Das Schlimmste ist aber in diesen, daß der dabei immer eingeführte Wasserdampf nothwendig zur Condensation von

ganz verdünnter, salpetersäurehaltiger Schwefelsäure an den Wänden des Apparates führen und das Blei dabei sehr rasch angegriffen werden mußte.

Bode macht noch auf einen anderen, sehr wichtigen Umstand aufmerksam. Bei der Kleinheit der als Etagenapparat oder Denitrificateur dienenden Kammer müssen sich Wechsel im Kammergange, in der Zusammensetzung der Röstgase, der Zufuhr des Wasserdampfes, der äußeren Lufttemperatur u. s. f. darin ungemein stärker fühlbar machen, als in einer großen Bleikammer. Es wird daher zu Zeiten eine stärkere, nitrose Schwefelsäure die Wände benetzen, während gleich darauf durch vermehrte Condensation von Wasser dieselbe verdünnt und dann salpetersäurehaltig wird. Wie jedem Praktiker vollkommen bekannt, ist das Innere einer im Gange befindlichen Bleikammer immer mit einem weißen, schmierigen Ueberzuge von Bleisulfat bedeckt, welcher Säure mechanisch aufgesaugt enthält, aber zugleich das Blei vor weiterer Einwirkung schützt, bis, wenn eine Verdünnung derselben durch condensirten Wasserdampf eintritt, sich Gase darin entwickeln, den Zusammenhang des Bleischlammes lockern und seine Abspülung bewirken, worauf das Blei einem frischen Angriffe viel mehr ausgesetzt ist. Die älteren Apparate zur Denitrirung verfielen also zu schneller Zerstörung, weil sie sich eines Zuviels in den angewendeten Mitteln, nämlich gleichzeitiger Anwendung von schwefliger Säure und Wasserdampf, bedienten.

In England gingen die meisten Fabrikanten darauf zur Verdünnung der Nitrose in eigenen kleinen Kästen mit Wasser und Dampf über, während man auf dem Continent mehr „Kochtrommeln" und „Cascaden" anwendete. Die englische Einrichtung, wie sie bis vor wenigen Jahren noch sehr allgemein war und erst durch den Gloverthurm meist verdrängt worden ist, zeigt Fig. 182.

Fig. 182.



a ist ein Bleigefäß, etwa 30 cm hoch und 45 cm weit, welches innerhalb der Bleikammer, und zwar in der Nähe der Einströmungsöffnung für die Röstgase, steht. In dieses tauchen drei Röhren *b*, *c* und *d*, welche durch die Kammerwand durchgehen und darin eingelöthet sind; davon führt *b* Dampf, *c* Wasser und *d* Nitrose; die beiden letzteren enden in Trichter, in welche die Flüssigkeiten einlaufen; der Dampf kommt vom Dampfkessel. Das Gefäß *a* wird erst mit Wasser gefüllt, dieses dann durch den Dampf zum Kochen gebracht und nun Dampf, Wasser und Nitrose in solchen Verhältnissen zulaufen gelassen, daß die letztere vollkommen denitrirt wird, ehe sie aus dem Kasten *a* überlaufen kann. Die Nähe des von den Kiesbrennern kommenden Gasstromes wirkt darauf, daß die entweichenden Oxyde des Stickstoffs sich sofort in die Kammer verbreiten und mit den anderen Gasen mischen, und verhindert zugleich einen Angriff des Bleies.

Vollkommener ist die auf dem Continent gebräuchlichere Einrichtung der Denitrirung mit Hülfe von Cascaden ganz ähnlicher Art, wie sie für die Ein-

führung von flüssiger Salpetersäure oben S. 294 beschrieben und abgebildet worden sind, nur mit Hinzuziehung einer Vorrichtung zur Einführung von heißem Wasser, welche in der Fig. 144 auf S. 294 bei *a* sichtbar ist. Es ist dies ein Eisenblechkasten mit Auslaufhahn, welcher aus einem darüberstehenden Gefäße oder einer Wasserleitung durch einen Schwimmerhahn immer auf gleichem Wasserstande erhalten wird; man erwärmt das Wasser durch ein darin eintauchendes Dampfrohr.

Billiger aber verlegt man den Abfluß des sich in den Dampfleitungen überhaupt immer condensirenden Wassers (S. 301), wenn es eben die Niveauverhältnisse gestatten, in dieses Gefäß, und erhält so das warme Wasser ohne alle Kosten.

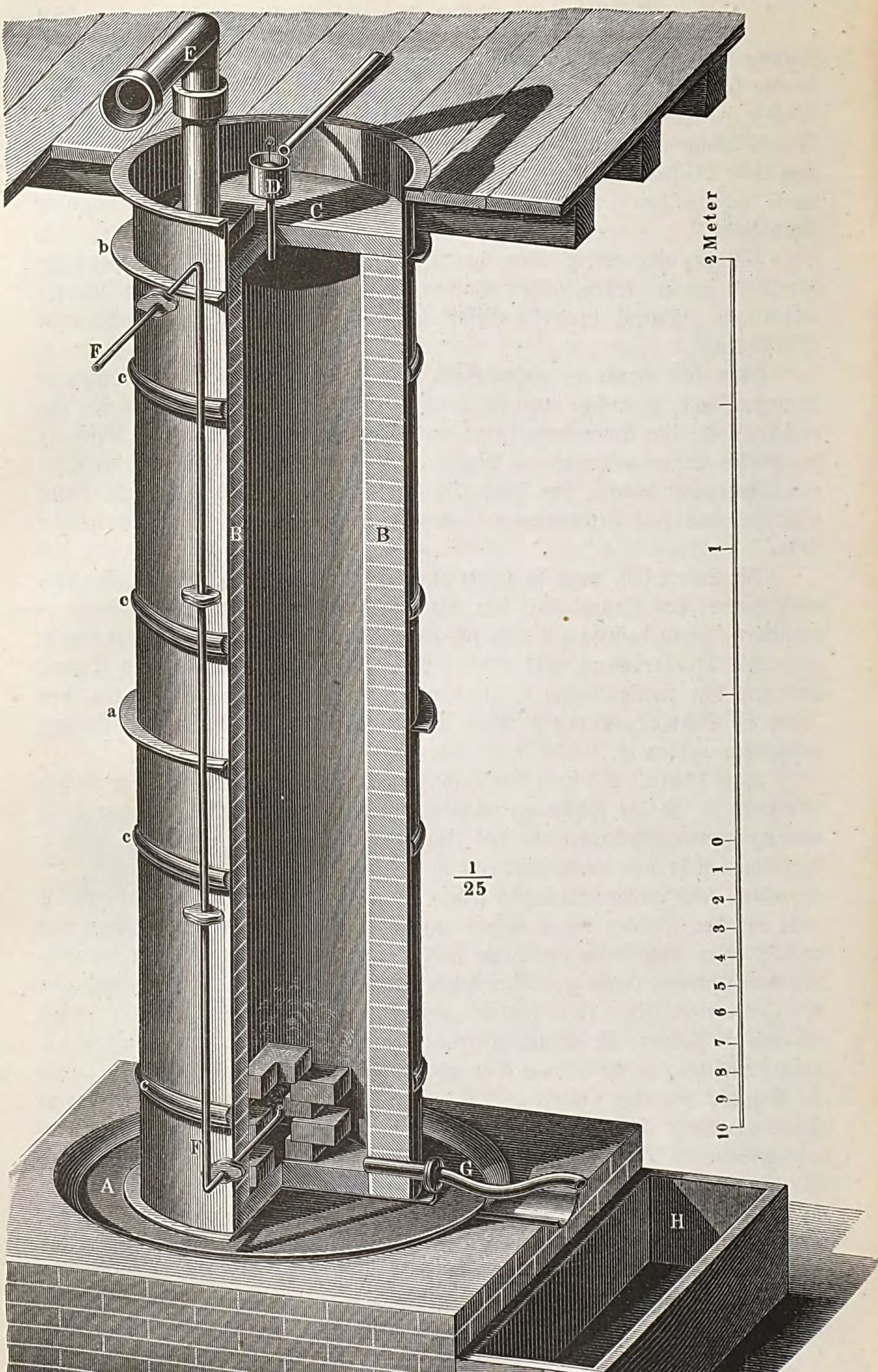
Man stellt ferner in diesem Falle auf die oberste Cascadenschale noch eine Porcellanschale, in welche man die Abflüsse für Nitrose und warmes Wasser sich ergießen läßt; ihre Anwendung ist zu empfehlen, damit durch die bei der Mischung der starken Säure mit warmem Wasser entstehende Hitze das Material der Cascadenschale nicht leidet. Der Topf *e* ist hier auch ganz besonders nützlich, damit man sich von dem Verdünnungs- und Zersetzungsgrade der Säure überzeugen kann.

Die Säure soll, wenn sie unten ankommt, höchstens 51°, besser aber nur, nach Bode, 48° Baumé stark sein, um sich ihrer vollkommenen Denitrirung zu versichern; genau dasselbe gilt auch für die gleich zu beschreibenden Kochtrommeln.

Die Denitrirung mit Hülfe von Dampf allein oder mit Dampf und nur sehr wenig Wasser geschieht in den sogenannten Kochtrommeln, von denen in Schwarzenberg's Werk S. 393 eine der gebräuchlichsten Formen beschrieben worden ist.

„Fig. 183 (a. f. S.) stellt eine Kochtrommel im Maßstab von $^1/_{25}$ der wirklichen Größe dar. In der Zeichnung erscheint ein Stück der Wand der ganzen Höhe entlang herausgeschnitten, um das Innere des Apparates sichtbar zu machen. Derselbe besteht aus einem etwa 3,5 m hohen und 0,9 m weiten Cylinder, der auf einem solid gemauerten Sockel steht. Er ist aus starken Bleitafeln angefertigt und aus drei Stücken bei *a* und *b* zusammengesetzt, welche durch Schmelzung mittelst einer Gasflamme verbunden sind. Der Boden *A* ist auf dieselbe Weise mit dem Cylinder vereinigt. Vier starke eiserne Reife *c* dienen zur Vermehrung der Haltbarkeit. Um die Bleiwand gegen die zerstörende Wirkung der heißen Säuren zu schützen, ist dieselbe mit einem Futter *B* aus hart gebrannten Thonsteinen versehen, welche besonders dazu passend geformt und geschliffen sind, damit sie dicht an einander schließen. Die Fugen werden mit Brei, der aus feinem Thon angemacht ist, verstrichen. Oben ist die Kochtrommel mit einer Scheibe *C* aus gebranntem Thon, welche auf dem Backsteinfutter ruht, dicht geschlossen. Im Mittelpunkt derselben ist das bleierne Speiseröhrchen *D* eingesteckt, durch welches die nitrose Schwefelsäure zugeführt wird; sein Trichter ist mit einem Säureverschluß, der schon früher beschrieben wurde, versehen. Neben dem Speiseröhrchen ist die Thonröhrenleitung *E* dicht in die Deckscheibe eingesetzt, durch welche die entwickelte salpetrige Säure in die Bleikammer geleitet wird. Zuweilen umgiebt man diese Röhrenleitung mit einem Ueberzug aus gewalztem Blei, um die Störungen, welche

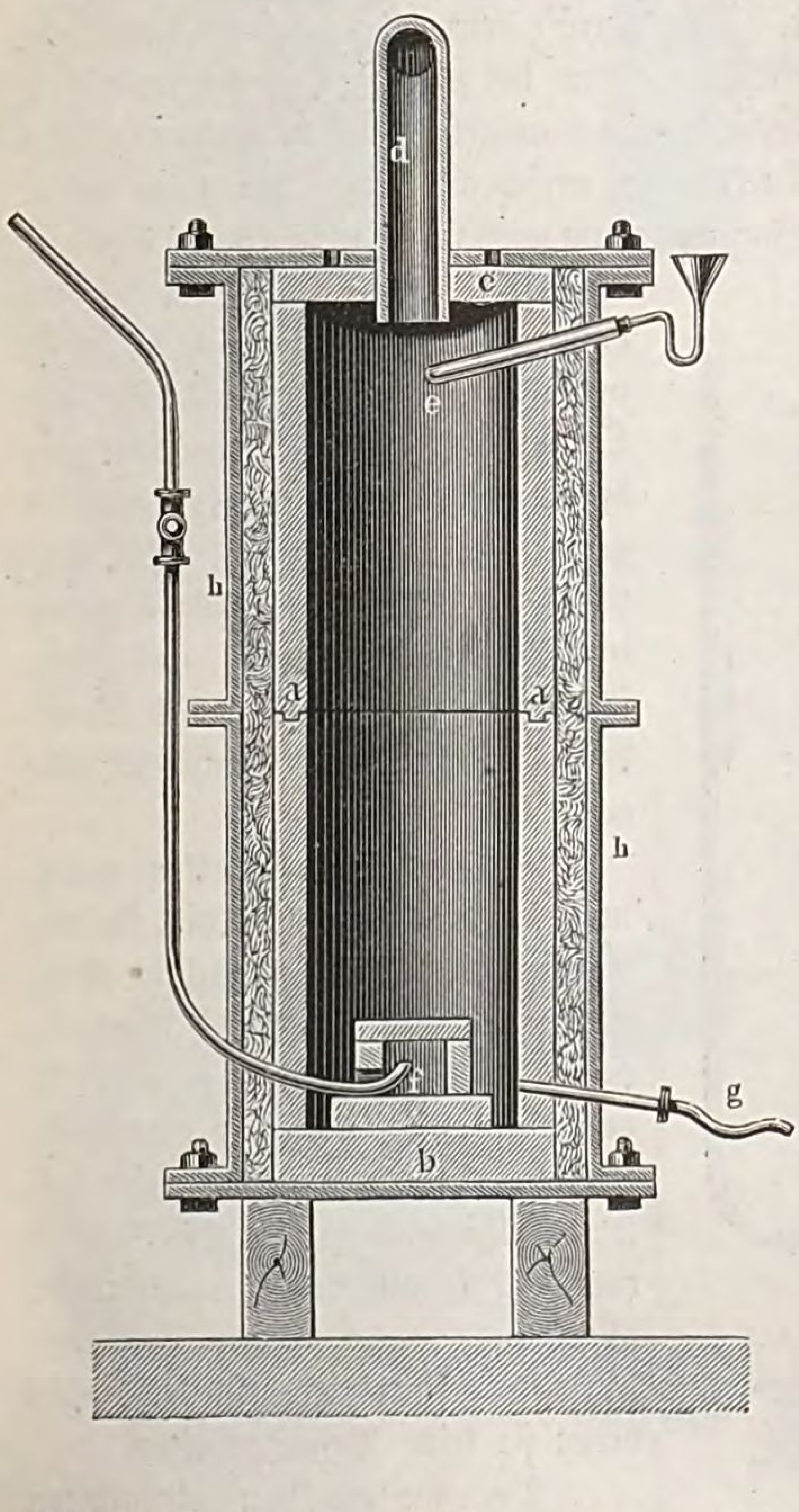
Fig. 183.



durch Zerspringen oder andere Beschädigungen derselben entstehen können, zu vermeiden. Der Wasserdampf wird durch das Rohr *F* in die Kochtrommel nahe über dem Boden in solcher Höhe eingeführt, daß die Mündung des Dampfrohrs über der Schwefelsäure bleibt, welche sich dort ansammelt. Diese Mündung ist mit Backsteinen dergestalt umstellt und überdeckt, daß gehörige Zwischenräume für den freien Durchgang des Dampfes und der Säure bleiben. Darüber sind Quarzstücke aufgeschüttet, mit denen die Kochtrommel bis nahe unter die Decke gefüllt ist. Dieselben sind unten etwa von der Größe einer Faust und nehmen nach oben bis zu Nußgröße ab. Anstatt der Quarzstücke gebraucht man in einigen Fabriken Scherben von hart gebrannten Thonwaaren.

Die oben einfließende nitrose Schwefelsäure sickert durch die Quarzstücke herab und wird auf diesem Wege von dem aufsteigenden Wasserdampfe zersetzt. Während die daraus entwickelte salpetrige Säure dampfförmig durch das Rohr *E* in die Bleikammer abzieht, gelangt die Schwefelsäure mit dem condensirten Wasser verdünnt auf den Boden der Kochtrommel und fließt durch das Rohr *G* in ein Reservoir *H* ab. Das Abflußrohr ist dergestalt gebogen, daß es durch Säure, welche darin bleibt, gesperrt wird."

Fig. 184.



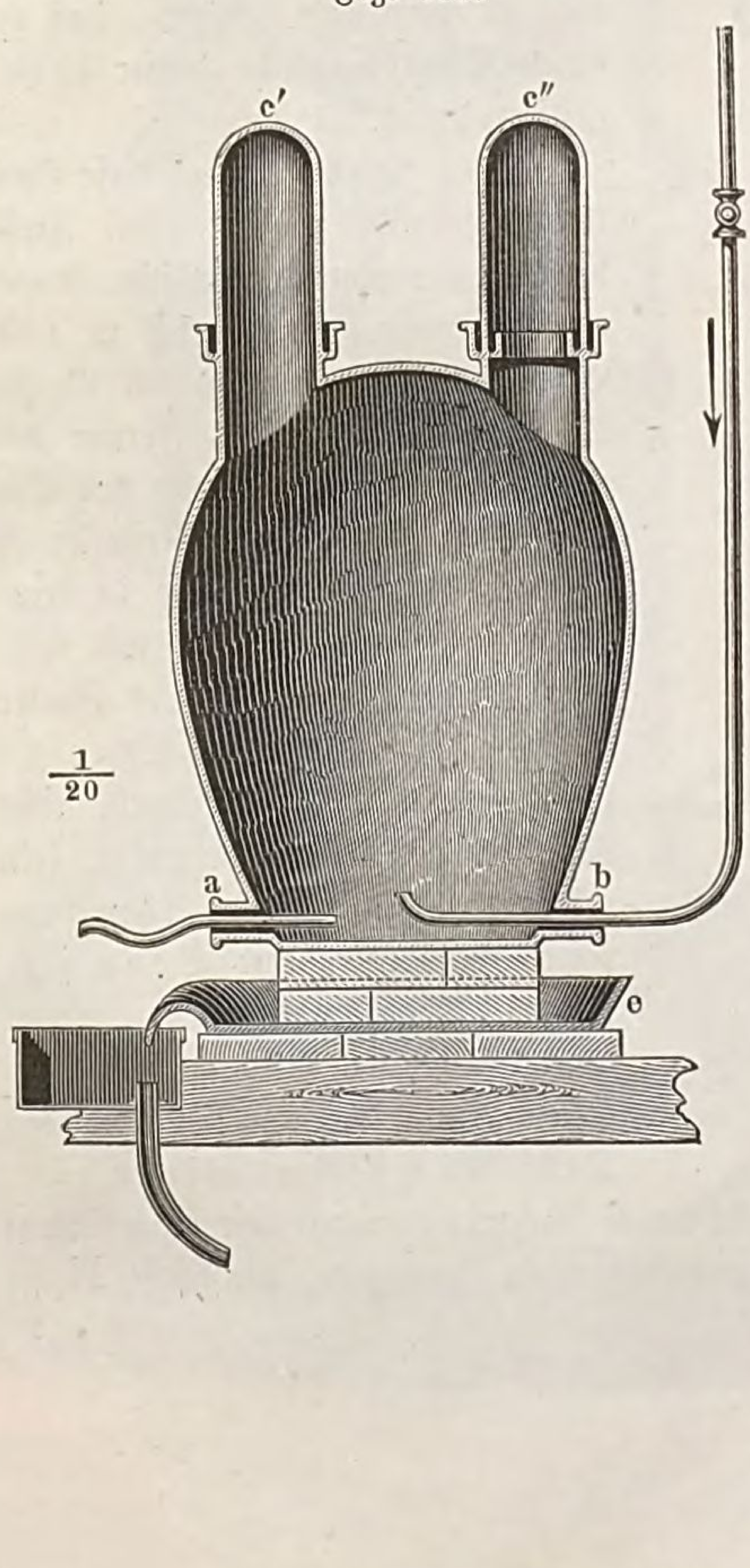
Nach Bode genügt diese (den königl. sächsischen Hütten bei Freiberg entnommene) Kochtrommel einem System, welches bis zu 125 Ctr. Schwefelsäure von 66° B. in 24 Stunden erzeugt. Ferner bemerkt er, daß der Boden des Cylinders nicht mit dem Bleiteller *A* vereinigt ist, sondern lose in demselben steht; auch sagt er mit vollstem Rechte, daß die das Futter bildenden Thonsteine in Theer gekocht und mit Theermörtel, nicht mit feinem Thon, vereinigt sein müssen. Solcher feiner Thon kann sogar nicht nur, wie Bode sagt, sich bald herauswaschen, sondern er kann leicht durch Bildung von Aluminiumsulfat aufschwellen und den Deckel des Cylinders abheben. Der Theermörtel wird aus feinem Thonmehl durch Zusammenkneten mit eingedicktem Theer dargestellt; das Ganze muß eine vollkommen homogene, plastische Masse

darstellen, was man in kleinerem Maßstabe durch Schlagen mit einem Holzhammer, in größerem durch Mahlen unter einem Kollergange befördert.

In einer großen Fabrik bei Newcastle hatte man bis 1873 noch eine Kochtrommel, bestehend aus einer gußeisernen Röhre 0,9 m weit und 2,7 m hoch, ausgefüttert mit Blei, und dieses wieder mit einem Futter von nur 50 mm dicken Ziegeln, gefüllt mit Feuersteinbrocken; jetzt hat man dort Glover-Thürme.

Auch ohne Bleimantel erbaut man Kochtrommeln, kann aber dann unmöglich irgendwie zusammengefügtes Mauerwerk, sondern nur ganze Stücke anwenden. Bode bildet eine solche von Dr. Gilbert in Hamburg ausgeführte ab, welche in Fig. 184 (a. v. S.) veranschaulicht ist; ihr lichter Durchmesser beträgt 40 cm, ihre Höhe 4 m. Sie besteht aus zwei Gasretorten *a a*, welche an der Stoßfuge (nach Erwärmung derselben) mit Asphalt gedichtet sind. Der Boden *b* und der Deckel *c* werden von runden Chamotteplatten gebildet; in letzteren ist eine Oeffnung für das Thonrohr *d* zum Abführen der Salpetergase und des überschüssigen Wasserdampfes nach der Bleikammer. Die Nitrose tritt bei *e*, der Wasserdampf bei *f* ein und die denitrirte Schwefelsäure fließt bei *g* ab. Die Retorten sind von den 13 mm starken gußeisernen Cylindern *h h* umgeben, welche unter einander und mit gußeisernen Boden- und Deckplatten verschraubt sind; der 4 cm weite, zwischen Gußeisen und Thon bleibende Zwischenraum wird mit geschmolzenem Asphalt ausgefüllt; man muß eine Sorte von möglichst hohem Schmelzpunkt nehmen. Die Trommel ist mit Quarzbrocken gefüllt; die Mündung des Dampfrohres durch lose darüber gestellte Steine geschützt. Der Apparat ist fünf Jahre ohne Anstand in Thätigkeit gewesen, und zwar für ein System, das in 24 Stunden 120 Ctr. 66° Schwefelsäure erzeugte.

Fig. 185.



In anderen Fabriken macht man die Kochtrommeln viel kleiner, womit auch Bode's Ansicht übereinstimmt. In Wurtz's Dictionnaire de Chimie III, p. 157 ist von Scheurer-Kestner eine Kochtrommel aus einem Stück Lava von 2 m Höhe und nur 0,2 m lichtem (bei 0,6 m äußerem) Durchmesser abgebildet, welche mit Flaschenscherben gefüllt ist; im Uebrigen bietet sie keine Besonderheiten.

Bei weitem am einfachsten und billigsten sind für den betreffenden Zweck als Denitrificatoren

Thontöpfe von etwa 250 l Inhalt, wie sie nach Bode in Fig. 185 bis Fig. 187 gezeichnet sind. Sie sind mit Quarzbrocken gefüllt; von den Bodenstutzen *a* und *b* dient der eine zum Ablauf der verdünnten Säure, der andere für das Dampfrohr; die Salpetergase entweichen durch die beiden Rohre *c c*, welche entweder mit Kitt eingedichtet sind (wie c_I) oder hydraulischen Verschluß haben (wie c_{II}); die Rohre *c* münden in Bleirohre aus, welche etwas Fall nach der Kammer haben. Der Topf steht in einer Thonschale *e* auf einem Sockel von hartgebrannten Thonsteinen; durch *f* tritt Nitrose, durch *g* allenfalls noch Wasser in den Topf. Findet man, daß ein Topf nicht ausreicht, so kann man mit sehr wenig Kosten einen zweiten dazusetzen.

Fig. 186.

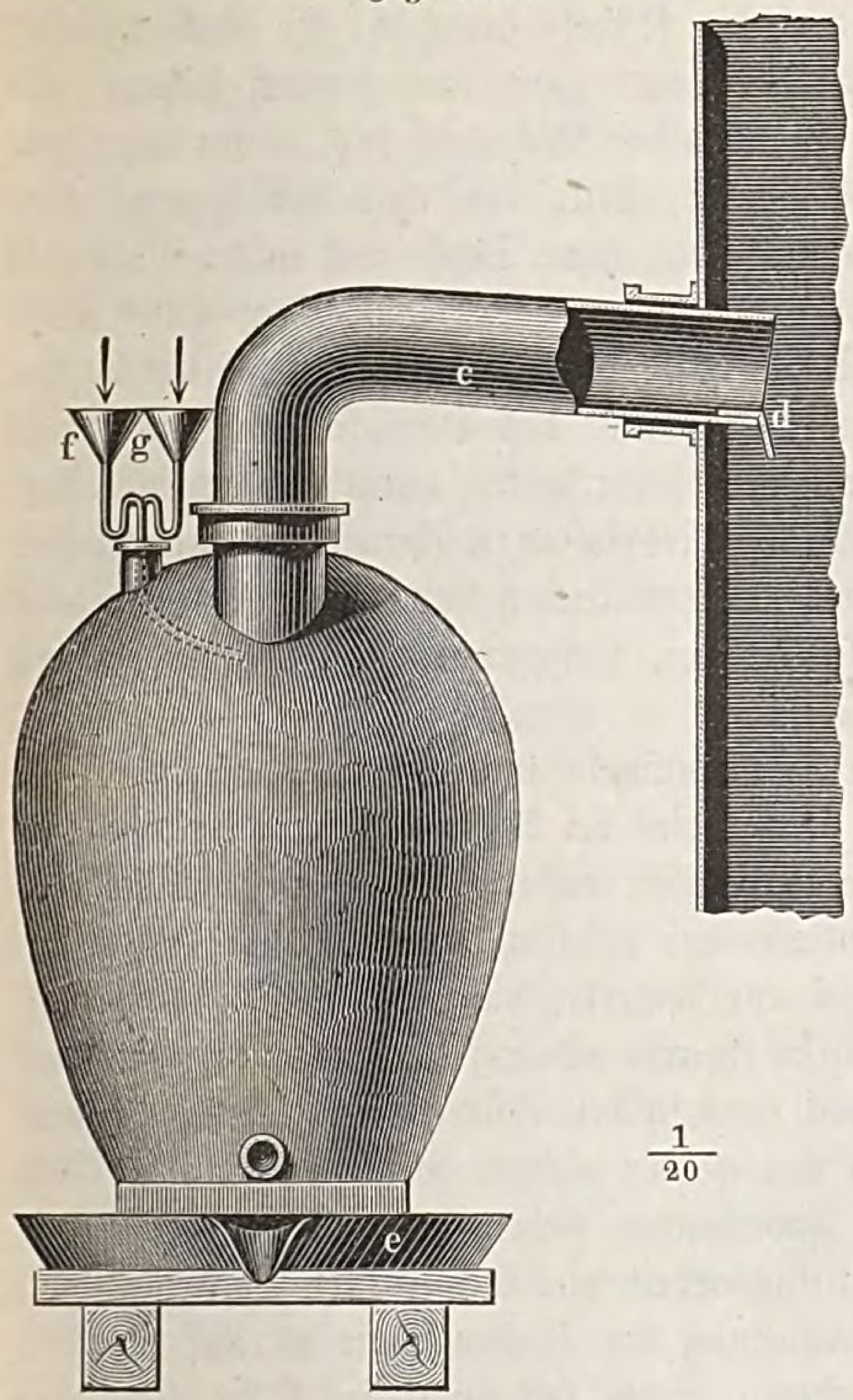
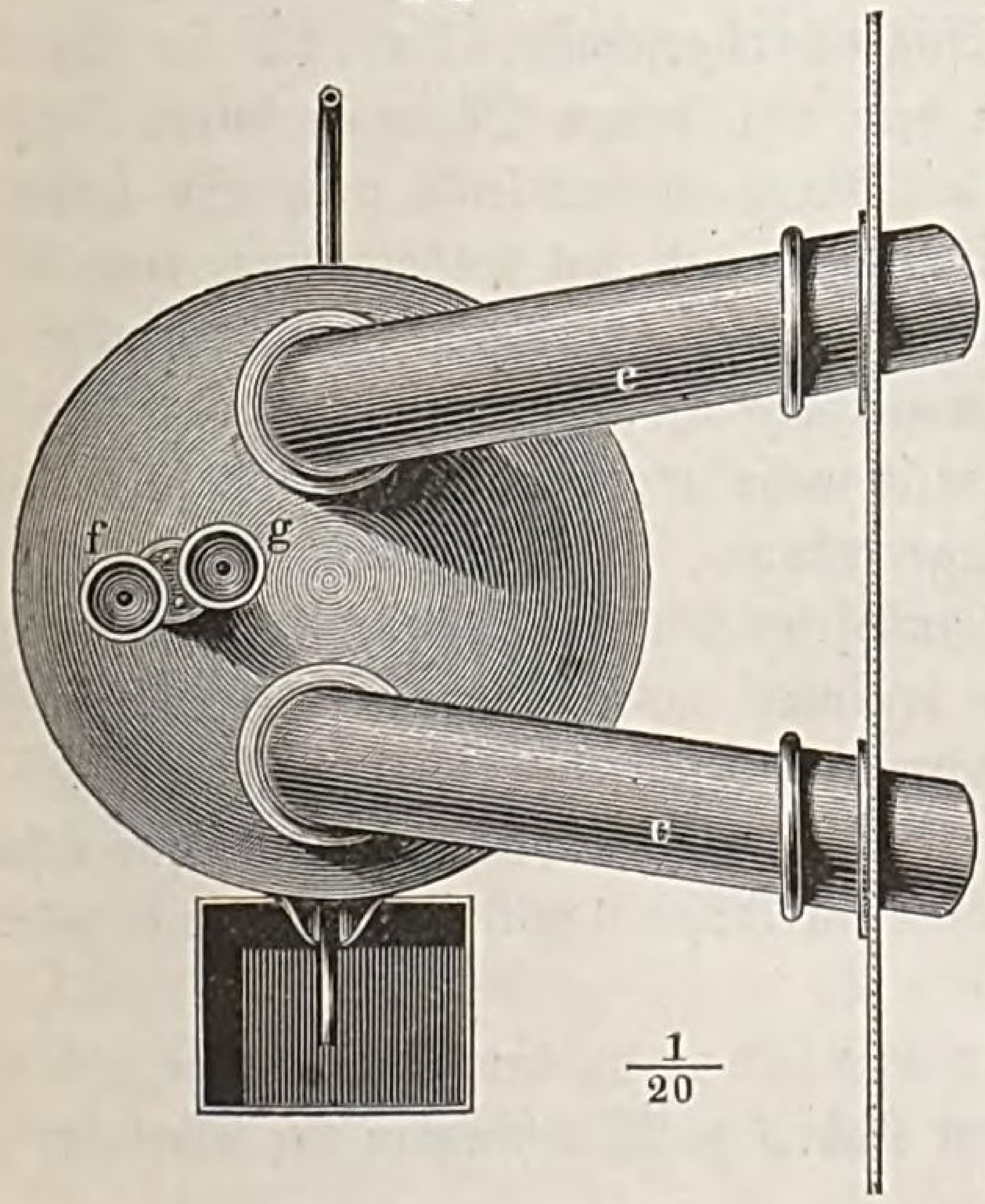


Fig. 187.



Die erste genaue Vergleichung der Kochtrommeln und Cascaden in Bezug auf ihre Kosten und Leistungen ist jedenfalls von Bode in seiner Preisschrift gemacht worden. Seine Schlüsse sind folgende: In der Anlage kommt eine wirkliche Kochtrommel am theuersten, dann eine Cascade; am billigsten sind die Kochtöpfe, selbst wenn man mehrere anwenden muß. In den Kochtrommeln und Töpfen kann man vollständig denitriren, so daß die Säure keine Reaction mit Eisenvitriol mehr giebt; mit den Cascaden kann man nicht so weit gehen; doch scheint der Salpeterverbrauch bei den letzteren auch nicht größer zu sein. Bei den Kochtrommeln ist der verwundbarste Theil das Thonrohr, welches die Gase fortführt, bei den Cascaden das Verbindungsrohr zwischen den beiden Bleitöpfen. Bode führt es auch als einen Nachtheil der Kochtrommeln an, daß man die Säure aus denselben

wieder in die Kammern heben müsse, weil sie meist auf ebener Erde ständen; der Verfasser hat die Kochtrommeln aber in den von ihm besuchten Fabriken stets hoch genug aufgestellt gesehen, um die Säure aus ihnen direct in die Kammern fließen zu lassen. Wenn man auch die Nitrose zur Höhe der Kochtrommel heben muß, so wird dies auch nicht oder nur ganz unwesentlich höher, als für Cascaden sein. Bode zieht im Ganzen die Kochtöpfe vor, wenn man auf den Glover-Thurm verziehen will oder muß, stellt aber eine Bedingung, welcher sehr schwer zu genügen ist, nämlich daß man Töpfe aus einem Material zur Verfügung habe, welches der Hitze gut widerstehe. Soweit aber des Verfassers Erfahrung reicht, hat er nie Töpfe von 250 l Inhalt gesehen, welche der abwechselnden Einwirkung der kalten Nitrose und des Dampfes auf die Länge Stand halten könnten, und er möchte keinem Fabrikanten anrathen, die bei einer solchen Fabrik gar nicht ins Gewicht fallenden Mehrkosten zu scheuen, und nicht lieber sehr vergängliche Thontöpfe, statt eines unverwüstlichen Lava- oder Basaltblockes und dergleichen anzuschaffen; die kleinere von Scheurer-Kestner angegebene Dimension genügt dabei vollständig.

Die Kosten des Denitrirens in Kochtrommeln und auf Cascaden sind von Bode (S. 48 ff.) berechnet worden, soweit dies bei den vielen in Betracht kommenden Umständen möglich ist. Da man aber dabei so viele willkürliche Annahmen machen muß, daß die Resultate auf wirklich vorkommende Fälle gar nicht angewendet werden können, so sei nur bemerkt, daß nach Bode's Berechnungen das Denitriren in Kochtrommeln theurer als auf Cascaden ist, wie man es sich von vornherein denken kann, weil man in den ersteren ziemlich viel Dampf braucht, auf den letzteren aber davon wenig oder nichts, wenn man mit heißem Condensationswasser arbeitet. Viele Fabrikanten ziehen dennoch die Kochtrommeln vor, weil bei diesen die Denitrirungsarbeit viel mehr unter Controle steht, als bei den Cascaden, oder der Verdünnung im Kasten, wie es auf S. 388 beschrieben worden ist. Auf der anderen Seite hat man in Oker (Bräuning, a. a. O. S. 141) die früher bestandenen Kochtrommeln sämmtlich wegen ihrer häufigen Reparaturbedürftigkeit abgeschafft, und hat sie in den älteren Systemen durch Cascaden, in den acht neuen Systemen durch Glover-Thürme ersetzt. Man bekommt dort mit den Cascaden leicht noch eine salpetersäurehaltige Schwefelsäure in den Vorkammern und hat deshalb noch eine injectorartige Vorrichtung zum Einblasen von Dampf angebracht, wodurch aber die Stärke der Säure in den Vorkammern auf 48° B. reducirt wird.

Der Apparat nun, welcher jetzt weit mehr angewendet wird als sämmtliche übrige Denitrirungsapparate zusammengenommen, ist der sogenannte Glover-Thurm, welcher mit Fug und Recht in dieses Capitel gehört, da ihn sein Erfinder in erster Linie zum Denitriren bestimmt hatte, obwohl er ebensosehr als Abkühlungs- und als Concentrirungsapparat beschrieben werden könnte. Der Glover-Thurm ist von John Glover in Wallsend bei Newcastle-on-Tyne erfunden worden, wo ihn der Verfasser schon im Jahre 1865 in voller und gedeihlicher Arbeit sah.

Nach persönlichen Mittheilungen von Glover an den Verfasser hatte dieser seinen ersten Thurm schon 1859 in der Fabrik zu Washington bei Durham ge-

baut, und zwar aus Chamotteziegeln, und gefüllt mit einem Netzwerk aus dünnen Platten derselben Materialien. Der Thurm hielt sich $1^1/_2$ Jahre und es wurde durch ihn die Richtigkeit des Princips erwiesen. 1861 erbaute dann Glover daselbst einen Bleithurm, und als er in demselben Jahre eine eigene Fabrik zu Wallsend gründete, baute er natürlich auch dort einen solchen Thurm, welcher 1863 bis 1864 arbeitete. Auf Grund der inzwischen gewonnenen Erfahrungen erbaute nun Glover 1864 einen dritten Thurm, welcher im Wesentlichen derselbe ist, wie er heute fungirt. Bis dahin hatten nur die nächsten Nachbaren den Thurm ebenfalls eingeführt, wobei zu bemerken ist, daß der Erfinder ihn nicht nur nicht patentirt hatte, sondern ihn auch seinen Amtsbrüdern stets mit großer Liberalität zeigte und erklärte. Trotzdem begingen Einer oder der Andere der Fabrikanten am Tyne Mißgriffe in seiner Erbauung als vermeintliche Verbesserungen, welche kein günstiges Resultat hatten und wenigstens an einem Orte wieder zur Abschaffung des Thurmes führten, obwohl er in derselben Fabrik jetzt ebenfalls wieder fungirt. Erst zwischen 1868 und 1870 wurde er von sämmtlichen größeren und gut geleiteten Fabriken am Tyne eingeführt. Nach Lancashire kam der Thurm später, erst um 1868, nach London 1870.

Bis zum Jahre 1871 war der Thurm, da nie etwas darüber publicirt worden war, außerhalb der englischen Fachkreise ganz unbekannt, bis der Verfasser einen Aufsatz darüber in Dingler's Journal, Bd. CCI, S. 341 ff. veröffentlichte, und dabei dem Apparate von vornherein den Namen Glover-Thurm vindicirte, unter welchem er auch seitdem allgemein bekannt ist. Die gegen den Thurm als Denitrirungsapparat (seine ausgezeichneten Functionen als Concentrations- resp. Abkühlungsapparat sind überhaupt nie bezweifelt worden) erhobenen Einwendungen sind vollständig hinfällig geworden. Die ersten Bedenken von Bode (Dingl. Journ. CCII, S. 448) sind nicht nur sofort darauf vom Verfasser dieses (ebend. CCII, S. 532) widerlegt, sondern auch von Bode selbst später zurückgenommen worden, und ist Bode gerade einer der eifrigsten Erbauer und Vertheidiger des Glover-Thurmes geworden. Auch die von Mc Culloch erhobenen Bedenken (Chemical News 1873, Vol. XXVII, p. 135) sind in derselben Zeitschrift p. 152 und 162 sowohl von Glover selbst als vom Verfasser dieses und später von Bode in seiner Preisschrift S. 5 widerlegt worden, und hat auch Mc Culloch selbst später, als er die Arbeit mit dem Thurme praktisch kennen lernte (was vorher nicht der Fall gewesen war), seine Ansicht vollkommen geändert (Privatunterredung). Bedeutend ernsthaftere Einwürfe sind gegen den Thurm von Kuhlmann (vgl. Hasenclever in Hofmann's amtlichem Bericht I, S. 174) und von Vorster (Dingl. Journ. CCXIII, S. 506, Wagner's Jahresber. für 1875, S. 341) gemacht worden; nämlich auf Grund der Annahme, daß bei der Berührung von heißer schwefliger Säure mit Nitrose in dem Thurme ein erheblicher Verlust von Salpeterverbindungen in Form von Stickoxydul oder von Stickstoff stattfinde. Es steht freilich fest, daß unter gewissen Umständen heiße schweflige Säure die Stickstoffverbindungen bis zu Stickoxydul oder selbst zu Stickstoff reducirt. Aber daß solche Bedingungen im Glover-Thurm existiren, hat Kuhlmann schon darum nicht nachweisen können, weil er keinen

solchen zur Disposition hatte, und Vorster hat ebenfalls nicht mit dem Thurm selbst experimentirt, obwohl er an solchen anderweitige interessante Beobachtungen gemacht hat, sondern nur auf Grund von Laboratoriumsversuchen behauptet, es gingen im Glover-Thurm 40 bis 70 Procent der Stickstoffverbindungen verloren. Seine Versuche waren freilich unter völlig verschiedenen Bedingungen von denen, die im Glover-Thurm herrschen, angestellt, und der Verfasser hat schon aus Vorster's eigenen Zahlen dessen Schlüsse über den Verlust von Salpeterverbindungen ad absurdum geführt (Dingl. Journ. CCXV, S. 56 und CCXVI, S. 79). In dem von Vorster als maßgebend angesehenen Versuche ließ er heiße schweflige Säure mit Luft gemischt 27 Minuten lang durch auf 180° erhitzte Nitrose streichen, und es ist unbegreiflich, wie er behaupten kann, daß dieses den Bedingungen des Glover-Thurms entspricht. In diesen tritt die Nitrose oben ganz kalt ein, und zwar gemischt mit Kammersäure, und beim Austritte, wo sie also ihre größte Hitze angenommen hatte, erreicht sie nur eine Temperatur von 130°. Es ist gar nicht daran zu denken, daß sie diese Temperatur auf einer irgend längeren Strecke des Thurmes haben kann, geschweige denn 180°, wie bei Vorster's Versuch. Im Gegentheil: diejenige Säure, welche schon etwas höhere Temperatur zeigt (aber nie so hoch wie bei Vorster's Versuch), enthält schon so gut wie gar keine Nitrose mehr, sondern wird nur noch durch die heißen Röstgase weiter concentrirt, und die Denitrirung geht jedenfalls ganz wesentlich in dem oberen Theile des Thurmes vor sich, wo die Säure noch ziemlich kalt ist. Man kann dies mit Sicherheit aus dem vollständig festgestellten Factum schließen, daß die Denitrirung verdünnter Säuren mit Leichtigkeit, diejenige concentrirter Säuren sehr schwer vor sich geht. Außerdem ist aber die Säure dem Strome von schwefliger Säure vermuthlich nicht so lange ausgesetzt, als in Vorster's Versuchen; wenn einmal die Füllung ganz benetzt ist, so gelangt sie im Thurme in einigen Minuten von oben nach unten, wird aber wegen ihrer feinen Vertheilung schon oben fast ganz denitrirt. Kurz, Vorster's Versuche müßten als ganz werthlos für die Entscheidung der vorliegenden Frage bezeichnet werden, selbst wenn sie nicht, wie schon bemerkt, durch das einfache Factum dementirt würden, daß man eben mit dem Glover-Thurme höchstens ebenso wenig Salpeter verliert, als bei jedem anderen Denitrirungsverfahren; darüber unten noch mehr.

Der Verfasser dieses hat neuerdings (Ber. der deutsch. chem. Gesellsch. X, S. 1432; ausführlicher in Dingl. polyt. Journ. 1877, Bd. CCXXV, S. 474) die Versuche, Angaben und Behauptungen von Kuhlmann und Forster im Einzelnen kritisch beleuchtet und ihre Werthlosigkeit nachgewiesen; er hat ferner durch eine Reihe von Experimentaluntersuchungen festgestellt, daß, wenn man dem Schwefligsäuregas einen ähnlichen Sauerstoffüberschuß beimengt, wie er in den Röstgasen enthalten ist, das Gasgemenge die Nitrose selbst bei einer Temperatur von 200° (im Glover-Thurm wird sie nie heißer als 130°) in der Weise zerlegt, daß man sämmtliche Stickstoffverbindungen durch Absorption in concentrirter Schwefelsäure wiedergewinnen kann. Reines, sauerstofffreies Schwefligsäuregas wirkt auf Nitrose noch nicht bei 110 bis 130°, dagegen allerdings bei 200°, in der Weise, daß etwas Stickoxydul entsteht; dies ist aber ein Fall, welcher in der Praxis gar nicht vorkommt, und es bleibt feststehen, daß im Glover-Thurm weder

Stickoxydul noch Stickstoff in nachweisbaren Mengen gebildet wird. Die Versuche und Berechnungen des Verfassers sind von Hurter (Dingl. polyt. Journ. CCXXVII, S. 465 und 563) als unrichtig angegriffen, aber von dem Verfasser (Dingl. Journ. CCXXVIII, S. 70 und 152) durchaus gerechtfertigt worden.

Wenn irgend etwas Wahres an Kuhlmann's und Vorster's Behauptungen wäre, so würde es doch sicher zu noch größeren Verlusten führen, daß man auch die frisch entwickelten Salpetergase durch den Thurm leitet, wie dies die große Mehrzahl der englischen Fabriken thut; oder wenn man gar die flüssige Salpetersäure durchlaufen läßt, wie dies neuerdings viele continentale Fabriken thun. Es würde dann nicht allein 70 Proc. aus der Nitrose, sondern auch 70 Proc. von dem frischen Salpeter resp. Salpetersäure durch den Thurm verloren gehen. Dies müßte sich doch wahrhaftig äußerst bemerklich machen. Nun arbeiteten aber im Jahre 1871 von den zehn Fabriken am Tyneflusse, welche damals Glover-Thürme besaßen, nur drei in der Art, daß sie ihre Salpetermischung mit dem Gase besonderer Pyritbrenner zersetzten und das Gas nicht durch den Glover-Thurm, sondern direct in die Kammer gehen ließen. Die anderen sieben Fabriken ließen das Gas aller Brenner, zugleich mit allem frischen Salpetergase, durch den Thurm gehen, ohne mehr Salpeter zu consumiren als die drei ersten. Unter den drei Fabriken befand sich damals auch die des Verfassers, und derselbe empfahl auch in seiner ersten Publication noch diese Vorsicht; aber bei der Anlage des unten zu beschreibenden Thurmes wurde, auf Grund der früheren Erfahrungen, davon abgegangen das Salpetergas besonders in die Kammern einzuführen, und dasselbe zugleich mit sämmtlichem Röstgase durch den Glover-Thurm geführt, und es ist dann durchaus keine Mehrconsumtion von Salpeter bemerkt worden. Schaffner in Außig bestätigt (freundliche Privatmittheilung), daß bei Einführung sämmtlicher frischer Salpetersäure (in flüssiger Form) durch den Glover-Thurm durchaus kein Mehrverbrauch daran stattfindet.

Glover selbst berichtet (Chem. News XXVII, p. 152), daß er für 1651 t Schwefel aus norwegischem Pyrit nur 63 t 13 Ctr. Salpeter = 3,8 Proc. gebraucht habe, bei einem Kammerraum von 1,25 cbm per Kilogramm täglich verbrannten Schwefels. Sein Pyrit enthielt, wie dem Verfasser sehr genau bekannt ist, da er damals dieselbe Qualität verarbeitete, nur 40 Proc. Schwefel; es wurde also nicht unter so günstigen Umständen gearbeitet, als mit reicheren Erzen. Dabei concentrirte Glover auch seine sämmtliche Kammersäure auf 140 bis 150^0, und der Verfasser kann aus seiner eigenen Praxis Aehnliches berichten.

Was aber das Wichtigste ist: es steht aus den Erfahrungen der Großpraxis ganz unzweifelhaft fest, daß bei Anwendung des Glover-Thurmes ganz sicher nicht mehr, sondern weniger Salpeter gebraucht wird als beim Denitriren mit Kochtrommeln oder Cascaden.

Dies bezeugt vor allem der frühere Gegner des Glover-Thurms, Bode, in Dingler's Journal CCXVII, S. 305 und in seiner Preisschrift S. 87, und sind überhaupt gegentheilige Urtheile von solchen, welche den Thurm aus der Praxis kennen, nicht laut geworden. Der Glover-Thurm hat sich im Gegentheil nicht nur

in England ganz allgemein, sondern auch auf dem Continent, namentlich in Deutschland, sehr weit verbreitet, und der klarste Beweis dafür ist, daß im Jahre 1875 von dem Vereine für Beförderung des Gewerbfleißes in Preußen eine Preisfrage über diesen Gegenstand gestellt wurde, worin ausdrücklich „die Nützlichkeit des Glover-Thurmes für die meisten Fälle anerkannt" und nur seine Anwendbarkeit bei wenig heißen Röstgasen als zweifelhaft und der Untersuchung bedürftig hingestellt wurde. Das Resultat der Preisaufgabe war eben die so vielfach hier erwähnte Schrift Bode's „über den Glover-Thurm". Es gilt demnach heutzutage der Glover-Thurm für einen wesentlichen Theil einer gut eingerichteten Schwefelsäurefabrik, und steht darin auf gleicher Linie mit dem Gay-Lussacthurm selbst. Freilich wird er den Erwartungen nicht entsprechen (und ist deshalb anfangs hier und da wieder abgeschafft worden), wenn er unrichtig oder aus unpassendem Materiale gebaut worden ist; aber das gilt doch von einem jeden in der Technik überhaupt angewendeten Apparate, und der Consensus der großen Mehrzahl von Fabrikanten hat vollkommen für den Glover-Thurm entschieden.

Bräuning (a. a. O. S. 140) führt gleichfalls als Erfahrung der größeren Anzahl von Fabriken, welche zu Oker mit dem Glover-Thurm arbeiten, an, daß durch Einschaltung des Glover-Thurmes der Salpeterverbrauch in Folge der vollständigen Denitrirung eher vermindert als vermehrt worden ist, also eine Reduction der Salpetersäure zu Stickstoff oder Stickoxydul darin in erheblichem Maße nicht stattfinden kann.

Auf einer längeren Reise, wobei eine Anzahl der besten deutschen, englischen und französischen Fabriken besucht wurden, hat der Verfasser überall dieselbe Auskunft bekommen: daß man nämlich seit Einführung des Glover-Thurmes weniger Salpeter verbrauche, als früher mit dem Verdünnungsverfahren. Sehr häufig mag dies davon herrühren, daß in dem Glover-Thurme die Kammersäure zugleich mit denitrirt wird; aber in manchen Fabriken wird die Säure der großen (resp. ersten) Kammer überhaupt gar nicht nitros gehalten, und in anderen läßt man aus verschiedenen Rücksichten nur wenig Kammersäure durch den Glover-Thurm laufen. Keinesfalls hat man das mindeste Recht zu behaupten, es würde mit dem Glover-Thurm an sich mehr Salpeter verloren gehen, als bei dem Verdünnungsverfahren. In der Malétra'schen Fabrik zu Rouen hat man z. B. vor Einführung des Glover-Thurmes 2 Proc., nach derselben nur 1,3 Proc. Salpeter vom Pyrit gebraucht.

Es darf nicht unerwähnt bleiben, daß A. A. Winkler 1867 (a. a. O. S. 24) in sehr bestimmter Weise die Denitrirung der Nitrose durch heiße schweflige Säure vorschlug, ohne jedenfalls die mindeste Kenntniß davon zu haben, daß dieses Verfahren von Glover und Anderen schon seit Jahren im Großen mit vollstem Erfolg betrieben worden war. Auch würde der von Winkler gemachte Vorschlag daran gelitten haben, daß er zugleich eine kleine Quantität Wasserdampf zuführen wollte. An die Wirkung des jetzt Glover-Thurm genannten Denitrirungsapparates als gleichzeitigen Concentrationsapparates dachte er eben augenscheinlich nicht.

Der Glover-Thurm, um zu seiner Beschreibung überzugehen, ist ein dem Gay-Lussac'schen Absorptionsthurm in vieler Beziehung ähnlich, aber in mancher ganz verschieden construirter Apparat, dessen Function derjenigen des Gay-Lussacthurmes gerade entgegengesetzt ist, nämlich diejenige, die aus dem Gay-Lussacthurm unten abfließende Nitrose ihrer Stickstoffverbindungen zu berauben und sie wieder in denjenigen Zustand der Concentration zu versetzen, in welchem sie von Neuem zur Verwendung in dem letzteren oben kommen kann. Dies ist freilich nur eine von den Functionen des Glover-Thurmes, aber seine wichtigste und am meisten charakteristische. Der Thurm erfüllt diese Function, indem er die Nitrose, in der Regel gemengt mit Kammersäure, in fein vertheilter Form der Wirkung der heißen Röstgase aus den Pyritbrennern aussetzt, deren Hitze concentrirend auf die Schwefelsäure und deren schweflige Säure zersetzend auf die Nitrosulfonsäure einwirkt, und gerade die Gleichzeitigkeit der Concentration und der Einwirkung der schwefligen Säure scheint die Denitrirung ganz ungemein zu befördern. Dem Umstande, daß in dem Thurme kein Niederschlag von verdünnter, salpetersäurehaltiger Säure an den Bleiwänden entstehen kann, sowie auch einer sehr zweckmäßigen Construction, welche das Blei von vornherein gar nicht in directe Berührung mit den heißen Gasen und der Nitrose kommen läßt, hat der Apparat Glover's es zu danken, daß er mit den früher beschriebenen (S. 386) Apparaten nicht auf eine Stufe gestellt werden darf, daß er nämlich, wenn er überhaupt richtig gebaut ist, viele Jahre lang im Gange bleibt und zu keinen Störungen der Fabrikation Anlaß giebt. Ferner hat er vor jenen Apparaten zwei ganz eminente Vorzüge: erstens, daß er zugleich die vollkommenste und die rationellste aller Kühlvorrichtungen für die Röstgase ist; die vollkommenste, weil die heißen Gase in directe Berührung mit abkühlender Flüssigkeit in Form eines Tropfenregens kommen, nicht von derselben durch eine Metallwand getrennt, und nur an dem Umfange des Stromes der abkühlenden Wirkung ausgesetzt; die rationellste, weil zur Abkühlung nicht mit Unkosten kaltes Wasser gehoben werden muß, sondern der erzeugte Dampf gleich in der Kammer nützlich verwendet wird. Der zweite und noch größere Vorzug des Glover-Thurmes ist der: daß in ihm nicht allein sämmtliche zur Absorption im Gay-Lussacthurm dienende, sondern auch überhaupt sämmtliche Kammersäure auf 62° gebracht wird, ohne alle Kosten als die, welche das Heben der Säure auf den Thurm verursacht, und welche namentlich dann ungemein wenig betragen, wenn man, wie es oben S. 370 angegeben worden ist, den Retourdampf der Luftpumpenmaschine als Kammerdampf benutzt.

Endlich wird neuerdings der Glover-Thurm auch dazu benutzt, die neu zuzuführende Salpetersäure, resp. Lösung von Chilisalpeter, ohne allen besonderen Apparat in die Kammern einzuführen, indem man sie einfach zusammen mit der Nitrose durchlaufen läßt; ehe die Säure unten ankommt, ist sie völlig denitrirt, ebenso wie die Nitrose selbst.

Der Glover-Thurm kann zwar auch in der Art fungiren, daß man in ihm nur die Nitrose selbst hinunterlaufen läßt; alsdann entzieht er aber derselben nicht alle Stickstoffverbindungen, sondern nur den größten Theil (bis auf etwa

0,2 Proc. N_2O_3) und concentrirt sie zugleich wieder auf 62°. Man kann dann dieselbe Säure wieder von Neuem im Gay-Lussacthurm zur Absorption benutzen, und also einen Kreislauf derselben Säure zwischen den beiden Thürmen herstellen, wobei immer etwas mehr Säure gebildet wird, da im Glover-Thurm selbst durch die Wirkung der schwefligen Säure auf die Nitrose ja, neben Stickoxyd, freie Schwefelsäure neugebildet wird:

$$2\,SO_2(OH)(NO_2) + SO_2 + 2\,H_2O = 3\,SO_2(OH)_2 + 2\,NO.$$

Letzteres stellt die wesentlich im Glover-Thurm vor sich gehende Reaction vor.

Für gewöhnlich aber wird der Glover-Thurm nicht in der eben erwähnten Art nur mit Nitrose gespeist; dies findet nur bei zeitweiligen Störungen statt, und der Apparat ist immer darauf eingerichtet, mit Nitrose resp. frischer Salpetersäure und Kammersäure zugleich versorgt zu werden, wobei dann nicht allein, wegen der größeren anfänglichen Verdünnung, die Denitrirung ganz vollständig vor sich geht, sondern auch, als angenehme Nebenwirkung, sämmtliche Kammersäure auf 62° B. concentrirt, und zugleich des unbedeutenden Salpetergehaltes, den sie meist besitzt, beraubt wird. Wenn man die Säure in den Kammern nicht, wie hier gewöhnlich angenommen, 53 bis 55° B., sondern nur 50° stark werden läßt, so kann man sie trotzdem sämmtlich ohne alle Schwierigkeit auf 60° im Glover-Thurm bringen, selbst wenn die Röstgase von Feinkies aus Etagenöfen genommen und durch Flugstaubkammern mithin etwas abgekühlt sind, vorausgesetzt, daß der Thurm dicht bei den Oefen steht. Dies geschieht z. B. in Außig. Daß die Denitrirung durch schweflige Säure in Folge der Verdünnung eine bessere wird, ist nach den oben ausführlich besprochenen Arbeiten von R. Weber und C. A. Winkler so selbstverständlich, daß hier nur auf dieselben (S. 350 ff.) verwiesen zu werden braucht.

Man regulirt den Strom der Nitrose und denjenigen der Kammersäure ganz und gar nach dem Grade der Denitrirung und der Concentration, welche die unten am Glover-Thurm ablaufende Säure zeigt. Je mehr Kammersäure man durchlaufen läßt, also je verdünnter man arbeitet, um so leichter wird die völlige Denitrirung sein; je weniger Kammersäure man nimmt, um so concentrirter wird die Säure unten ankommen. Es hat aber gar keine Schwierigkeit beides zu erreichen, d. h. unten eine ganz denitrirte und dabei auf 62° B. concentrirte Säure zu erhalten, wenn man mit guten Erzen (von 42 Proc. Schwefel an), also mit reichen Röstgasen, arbeitet und wenn man die Gase aus dem Kiesofen möglichst warm anwendet, bis 300° und darüber, indem man den Thurm nahe an denselben aufstellt. Bei armen Erzen, oder bei Feinkiesbrennern mit großen Flugstaubkammern, wird man zwar auch noch vollständig denitriren, dann aber nicht so weit concentriren können.

Wenn man annimmt, daß eine der täglichen Production an Säure gleiche Menge im Gay-Lussacthurm zur Absorption verwendet wird, und dieses genügt in der That allen Anforderungen an denselben, so wird man natürlich gerade dieselbe Menge von SO_4H_2 in Form von Kammersäure täglich durch den Glover-Thurm zusammen mit der Nitrose laufen lassen können, also dem Volumen und

Gewichte nach etwas mehr von der Kammersäure, welche ja verdünnter ist. Wenn man die Kammersäure im Durchschnitt = 55° B. oder 1,615 spec. Gew. (= 70 Proc. SO_4H_2) nimmt, wie das in England gewöhnlich ist (und es hat um so weniger auf sich, dies zu thun, als der bei größerer Concentration der Kammersäure ihr leicht beiwohnende Salpetergehalt im Glover-Thurm entfernt und zu Nutze gemacht wird), so entsprechen 117 Gewichtstheile derselben 100 Gewichtstheilen Säure von 62° B. = 1,753 = 81,7 Proc. SO_4H_2, oder 100 Volum der letzteren entsprechen 128 Volum der 55° Säure, und in diesem Verhältniß würde also der Strom der beiden Säuren sich mischen. Das Resultat würde ein oben in den Glover-Thurm eintretendes Säuregemisch vom specif. Gewicht 1,679 oder 58° B. sein, in welchem eben, namentlich in der Wärme, schweflige Säure schon vollständige Zersetzung der aufgelösten Nitrosulfonsäure bewirken kann (vergl. oben Weber, S. 351). Wenn man weniger Gay-Lussacsäure, als oben angenommen, verwendet hat, so wird das Säuregemisch, welches in den Glover-Thurm eintritt, geringeres specifisches Gewicht als 58° B. zeigen und sich um so leichter denitriren.

In der ersten Zeit, als man mit dem Glover-Thurm arbeitete, glaubte man die beiden Säuren sich erst innerhalb des Thurmes mischen lassen zu dürfen, weil sie bei der Mischung schon Stickoxyd ausgäben. Auf diesem Princip beruht auch noch der in der ersten Publikation des Verfassers über den Glover-Thurm angegebene Mischapparat bei Luftausschluß (Dingl. Journ. CCI, 348), sowie die öfters dazu angewendeten Reactionsräder mit doppeltem Ausguß und gesonderten Vertheilungskammern und Röhren. Es geht aber aus obiger Berechnung hervor, daß das Gemisch beider Säuren zu gleichen Theilen, wenn man mit Kammersäure von 55° arbeitet und die tägliche Produktion von Säure einmal durch den Gay-Lussacthurm gehen läßt, 58° B. stark wird; in Säure von dieser Stärke ist aber die Nitrosulfonsäure noch vollkommen beständig, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur, und man kann, wie dies auch seit Jahren geschieht, ohne alle Gefahr eines Entweichens von Salpetergas die beiden Säuren sich schon außerhalb des Glover-Thurmes mischen lassen, was zur Vereinfachung des Vertheilungsapparates wesentlich beiträgt. Selbst wenn nur die Hälfte der täglichen Totalproduction als Absorptionssäure gebraucht wird, so kommt das Gemisch von dieser mit sämmtlicher Kammersäure immer nur auf 1,656 oder 57° B., eine ebenfalls noch ungefährliche Stärke. Sollte man jedoch etwa unter den hierfür ungünstigsten Verhältnissen arbeiten, so würde freilich die Vermischung außerhalb des Thurmes nicht zulässig sein. Z. B. wenn die Kammersäure nur 50° B. = 1,53 spec. Gew. hat, so entsprechen 131 Gewichtstheile davon 100 Gewichtstheilen 62° Säure, und wenn von letzterer nur das halbe Aequivalent genommen wird, also auf 262 Gewichtstheile der Kammersäure 100 Theile 62° Säure, so kommt die Dichtigkeit der Mischung auf 1,591 oder nicht ganz 54° B., bei welcher Stärke das Entweichen von Stickoxyd aus einer an Nitrosulfonsäure ziemlich reichen Lösung schon anfängt.

Uebrigens ist bei obiger Betrachtung der größere oder geringere Sättigungsgrad der Nitrose mit Salpeterverbindungen noch nicht in Betracht gezogen; je

Fig. 188.

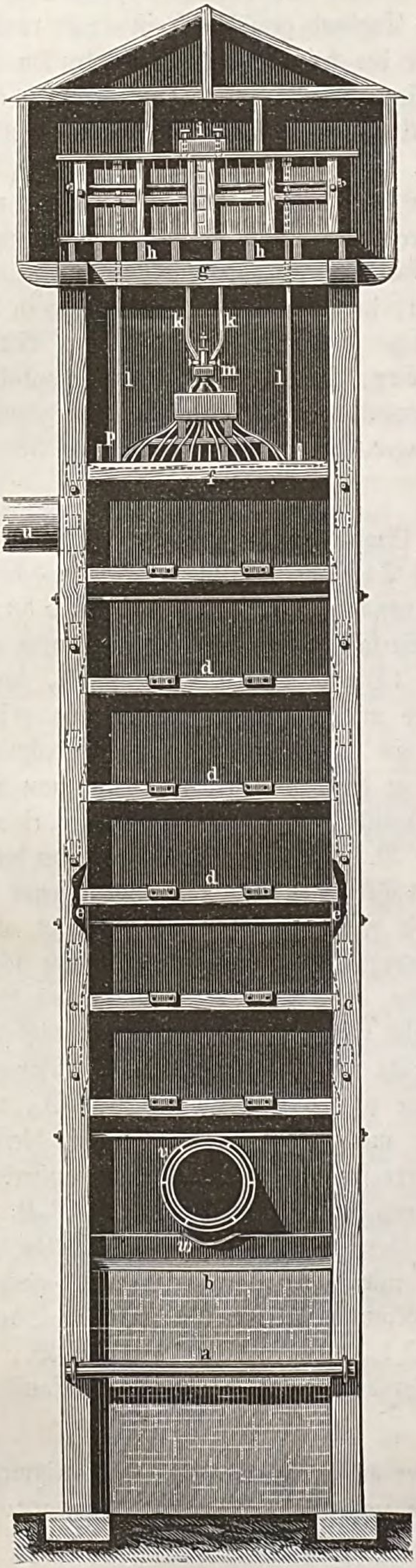
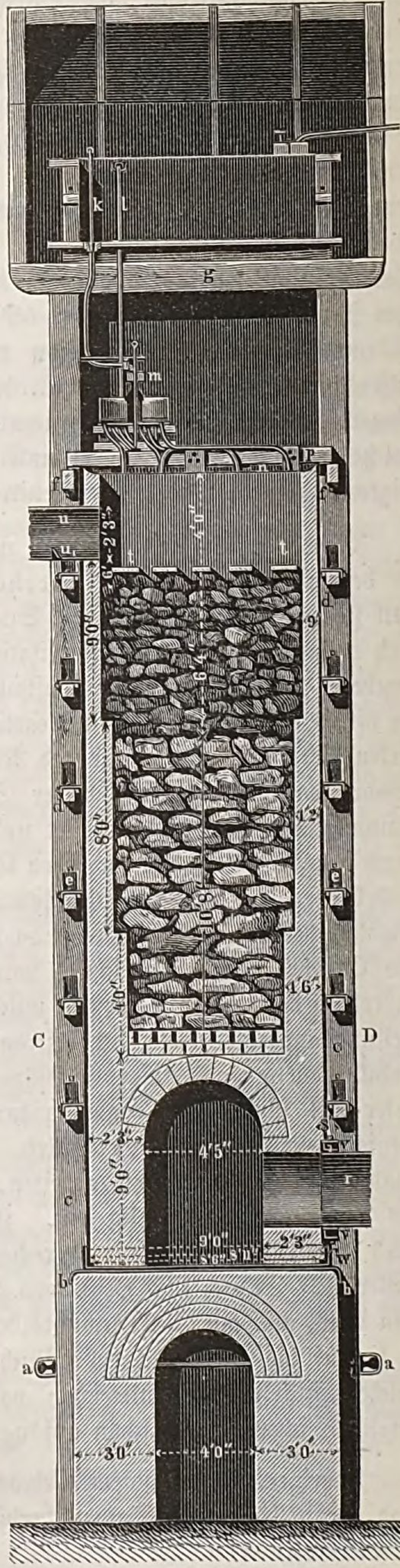


Fig. 189.



weniger Säure man verhältnißmäßig im Gay-Lussacthurme braucht, desto mehr wird sie mit Salpeterverbindungen gesättigt sein, und man wird dann freilich um so eher ein Entbinden von Gas beim Vermischen der Nitrose mit Kammersäure befürchten müssen.

Die Temperatur der aus dem Glover-Thurm abfließenden Säure ist in der Regel 120 bis 130° C. Bei sehr intensivem Betriebe kann sie auf 140° und bisweilen sogar auf 150° steigen; man hat daraus in den wenigen Fabriken, wo dies der Fall ist, keinen Nachtheil erwachsen sehen; doch wurde mir in einer Fabrik gesagt, man verbrauche immer etwas mehr Salpeter, so oft die abfließende Säure über 138° warm sei. Jedenfalls reichten die vorhandenen Beobachtungen nicht aus, um dieses Resultat, mit Elimination aller störenden Umstände, als sicher feststellen zu können. Das oben aus dem Thurm entweichende Gas hat 50 bis 80° C.; es soll wo möglich nicht über 60° haben und ist dann eine Abkühlung der in die Bleikammer führenden Leitungsröhre ganz überflüssig.

Indem in Bezug auf den zuerst beschriebenen Glover-Thurm auf die Abhandlung in Dingler's Journal Bd. CCI, 341 ff. verwiesen werden muß, seien hier die Zeichnungen eines vom Verfasser im Jahre 1873 ausgeführten Glover-Thurms gegeben, welcher für ein Kammersystem von 4500 cbm Inhalt und eine tägliche Verbrennung von 9100 kg 48procentigen Schwefelkieses fungirte. Es soll natürlich die folgende Zeichnung und Beschreibung nur als Beispiel eines gut arbeitenden Thurmes, keineswegs aber als unbedingt maßgebend in allen Einzelheiten dienen. Fig. 188 zeigt eine Vorderansicht davon, Fig. 189 einen Schnitt nach *AB* in Fig. 190, Fig. 190 einen Grundriß nach *CD* in Fig. 189,

Fig. 190.

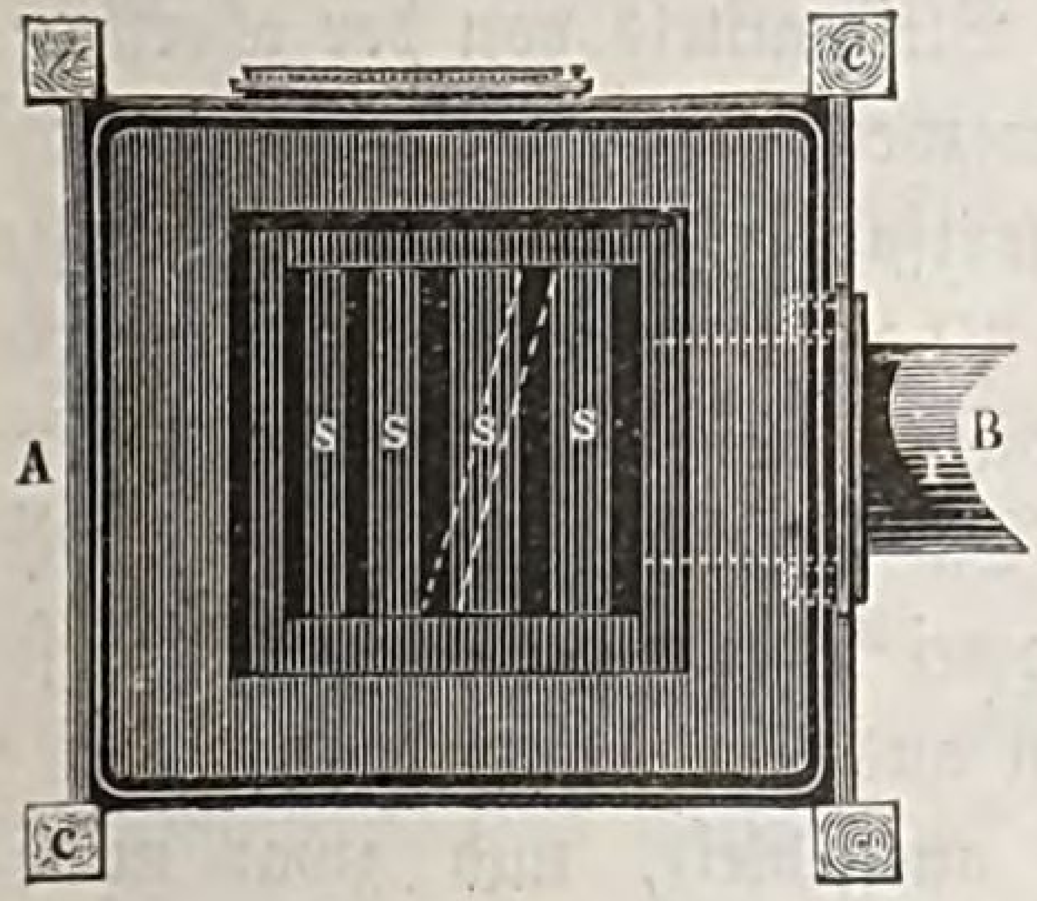


Fig. 191.



Fig. 191 einen Schnitt quer durch den Bleimantel, um die Disposition der Tafeln zu zeigen, Fig. 192 a. f. S. Ansicht von oben, um den Säurevertheiler und das Mannloch zu zeigen. Das Fundament besteht aus zwei Pfeilern von gewöhnlichem gutem Mauerwerk, verbunden durch einen vierfachen Bogen, und verankert durch Eisenbahnschienen und Zugstangen *a a*. Es ist bedeckt von einem Bleiblech von 3 mm Stärke *b*, welches nur den Zweck hat, bei einem etwaigen Leckwerden des Thurmbodens die Säure nicht in das Mauerwerk gelangen zu lassen, sondern seitlich abzuleiten. Man kann dieses Bleiblech auch recht gut statt nach unten, lieber nach oben schalenförmig aufbiegen und mit Auslaufrohr versehen. Der Thurm

selbst ist innerhalb eines sehr starken Holzgerüstes aus Pechtannenholz (Pitch-Pine) errichtet, welches zugleich die nöthigen Reservoire trägt. Vier Ständer *c c* von 30 cm im Quadrat, welche recht zweckmäßig auf Thonplatten stehen, um von etwa überfließender Säure nicht am Fuße zerstört zu werden, sind verbunden durch Querriegel *d d*, von 15 cm im Quadrat, welche in der Art eingezapft sind,

Fig. 192.

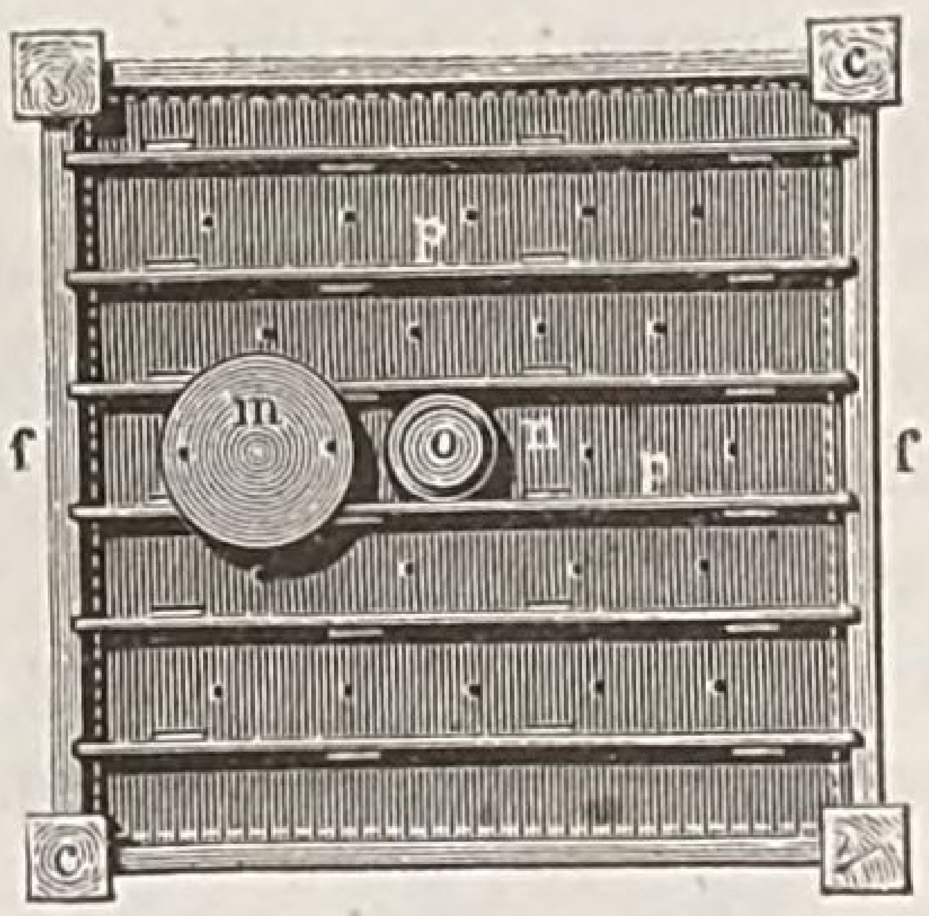
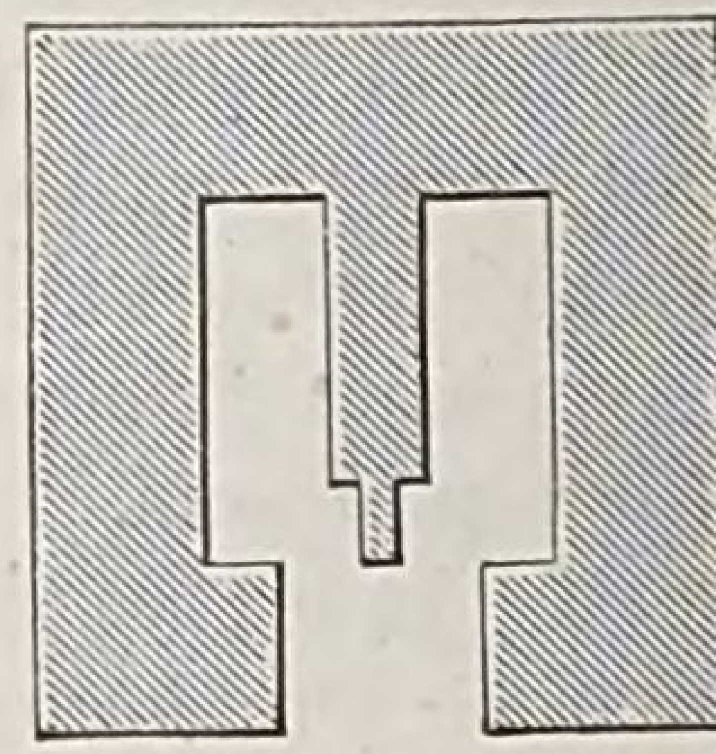
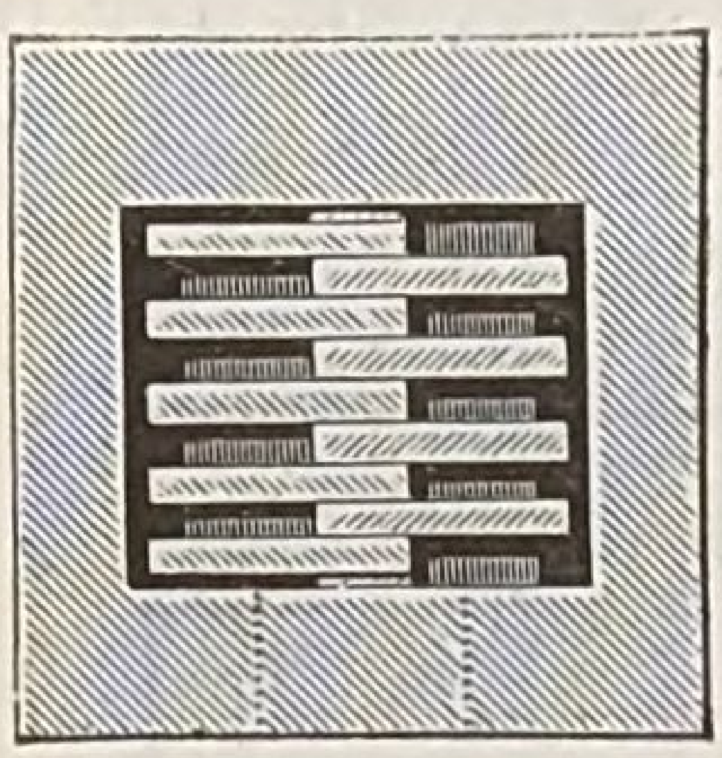


Fig. 193.



daß man sie nach oben herausschlagen kann, wenn sie schadhaft geworden sind, während das Gewicht des Bleies sie sonst nach unten zieht. Zu diesem Zwecke sind die Zapfenlöcher an den Ständern nach oben schief bis zur Innenseite des Balkens fortgesetzt; Fig. 188 und Fig. 189 zeigen dies deutlich bei *e e*. In der Deckenhöhe des Thurmes gehen stärkere Querschwellen *f f* (15 × $22^1/_2$ cm, auf der hohen Kante) rings herum, da diese mehr zu tragen haben. Statt dieser Art des Baues kann man auch das Gerüst in gewöhnlicher Art mit Diagonalstreben construiren, wobei dann freilich das ganze Gewicht des Bleimantels von der obersten Querschwelle getragen werden muß, weil die seitlichen Befestigungslappen fortfallen. Weiter oben sind die Ständer durch die 30 × 30 cm starken Querriegel *g g* abgebunden; auf diesen steht ein Holzhaus, in dessen Innern die Säurereservoire sich befinden. Es ist eigentlich nur ein Reservoir vorhanden, das durch eine Scheidewand in zwei Theile getheilt ist; es steht auf den Bohlen *h h* und seine Holzconstruction ist aus der Figur deutlich zu ersehen. Inwendig sind beide Abtheilungen natürlich ausgebleit, und zwar mit 3 mm starkem Blei; sie empfangen, die eine Nitrose, die andere Kammersäure, durch den Vertheilungskasten *i* (Detail wie in Fig. 173 S. 376), dem die Säure aus dem Druckrohr des höher stehenden Gay=Lussacthurmes zugeführt wird, entweder mit Hülfe einer besonderen Ueberspritzvorrichtung, wie in Fig. 172 S. 375, oder, mit Weglassung des Kastens *i*, aus einem ihnen und dem Gay=Lussacthurm gemeinschaftlichen Vertheilungskasten mit drei Ventilen, wie in Fig. 173 S. 376. Letzteres ist das Richtige, wenn beide Thürme zusammenstehen und ihre Reservoire ɔc. mit einer einzigen Holzhütte bedeckt sind, wie es weitaus am bequemsten ist; dann hält man die Decken beider Thürme auf beider Höhe, und muß nur, wegen der verschiedenen Thurmhöhe, die Fundamente des Glover=Thurmes viel höher aufführen als die des

Fig. 194.



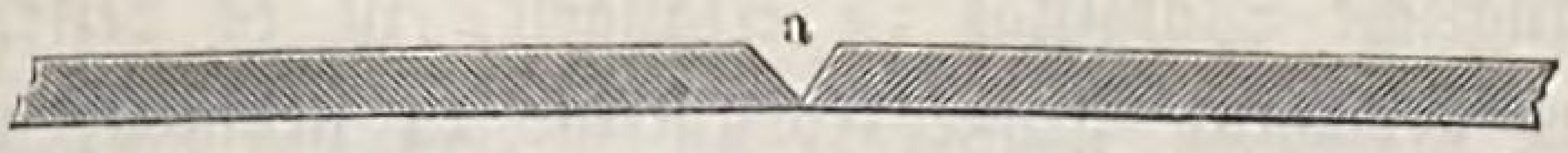
Gay-Lussacthurmes. Doch schadet dies um so weniger, als man ohnehin den Glover-Thurm so aufstellen soll, daß die Gase von den Pyritbrennern etwas Ansteigung in denselben haben.

Die Säurereservoire sind jedes versehen mit einem Auslaßventile *k* und einem Ueberlaufrohr *l*; das erstere führt auf den Säurevertheiler *m*, das letztere direkt auf die Thurmdecke *n*. Die letztere ist, wie man namentlich aus Fig. 189 und 192 ersieht, an Bohlen *pp* aufgehängt, welche quer über die Schwellen *ff* gelegt sind; starke, abwechselnd auf beiden Seiten der Bohlen angenagelte Laschen halten die Decke fest. Dieselbe ist, wie es am besten aus Fig. 189 ersichtlich ist, an den Rändern, da wo sie an den Thurmseiten angelöthet ist (genau wie eine Kammerdecke) zwischen den Schwellen *f* und den Bohlen *p* festgeklemmt, aber von da nach innen vertieft, so daß auf sie fließende Säure nicht über den Rand des Thurmes hinunterlaufen kann, sondern in der Einsattlung der Decke stehen bleibt und durch den hydraulischen Verschluß des Mannloches *o* (Fig. 192) oder durch ein besonders dazu angebrachtes Schwanenhalsröhrchen in das Innere des Thurmes läuft. Der Thurm selbst ist aus 6 mm starkem, sein Boden aus 15 mm starkem, die Laschen aus 4 mm starkem Blei. Die Seiten desselben sind ganz wie die einer Säurekammer an den Deck- und Seitenschwellen aufgehängt, und Fig. 189 u. 191 zeigt es namentlich deutlich, wie das Blei etwas von dem Holz absteht, was sowohl zum Schutze des Holzes als des Bleies selbst von Wichtigkeit ist (vgl. S. 245 unten). Zugleich sieht man daselbst, wie die Seiten gebaut sind. Um nämlich Nähte an den Ecken zu vermeiden, wo sie gerade am schwächsten sein würden, und wo man sie wegen der Eckbalken *cc* auch gar nicht gut ausbessern könnte, sind zwei der Seiten aus je zwei Bleitafeln 1, 2 gemacht, welche in der Mitte zusammengeschmolzen sind und um die Ecken herumgreifen, wo dann die Bleitafeln 3 an sie angeschmolzen sind. Sämmtliche Seitentafeln gehen ohne Horizontalnaht von der Decke bis zum Boden des Thurmes und hängen in diesen lose hinein.

Im Ganzen ist der eigentliche Thurm 27 m im Quadrat (auswendig) und 9 m hoch.

Der Boden wird von zwei, in der Mitte verlötheten, und am Rande ringsherum 30 cm aufgebogenen Bleitafeln gebildet. Da man Tafeln von 15 mm Stärke nicht auf die gewöhnliche Weise verlöthen kann, so verfährt man in dieser Weise: man stößt sie stumpf aneinander, nachdem man die Ränder schief nach oben abgeschnitten und ganz blank geschabt hat, wie es Fig. 195 zeigt; in die so

Fig. 195.



gebildete Nath *a* wird dann geschmolzenes und sehr überhitztes Blei gegossen; das letztere bringt auch die Ränder von *a* zum Schmelzen, ehe es selbst erstarrt, und man befördert dies noch durch ein glühendes Eisen, so daß alles zu einem Ganzen vereinigt wird.

In England macht man neuerdings dies Gerüst und die Thüren selbst

immer solider, z. B. die Seiten bis zur Höhe des von den Kilns kommenden Gasrohres 12 bis 14 mm, den Boden und Aufstand 22 bis 25 mm dick.

Der Thurm wird nun ausgefüttert, und dabei zugleich mit einem Roste für die Füllung versehen. Das Futter muß aus den besten, hartgebrannten, säurefesten Thonsteinen bestehen, die man sich verschaffen kann. Manche weniger feuerfeste Ziegel, z. B. die „blauen“ Ziegel von Mold in der Grafschaft Flint (Nord-Wales), eignen sich dazu besser als andere feuerfestere, aber weniger säurefeste Steine. Am besten, freilich theurer, wären Steingut- oder Glasziegel. Sehr gute Ziegel für Futter und Packung (s. später) von Glover-Thürmen werden von der Außiger chemischen Fabrik geliefert; ebenso von der rheinischen Industriegesellschaft zu Bendorf bei Coblenz. Das Futter wird unterhalb des Rostes 0,685 m stark ringsum gemacht, so daß inmitten nur noch ein Raum von 1,315 m bleibt; die noch übrig bleibenden 0,015 m (auf 2,700 m Seite) rühren davon her, daß man das Futter nicht dicht an die Bleiwände heranstößt, sondern ringsum einen Zwischenraum von 8 mm läßt; namentlich deutlich ist dies in Fig. 190. Unmittelbar über dem Eintrittsrohr *r* für das Gas sind nun vier Bögen *s s* im Halbzirkel gewölbt, welche in Fig. 189 im Durchschnitt, in Fig. 190 von oben gesehen erscheinen. Sie stützen sich auf die, deshalb eben so dick angelegten Seitenmauern, und dienen sowohl zum Tragen der Thurmfüllung, als zum Vertheilen des Gases. Wenn man den Seitendruck ganz vermeiden will, so bringt man (wie es mehrere Fabriken thun), statt des Gewölbes einen Rost aus Thonfliesen an, wie ihn Fig. 193 u. 194 (a. S. 404) zeigt; die erstere zeigt, wie eine Mauerzunge in der Mitte des Thurmbodens fast durchläuft, welche (Fig. 194) oben eine Anzahl auf hoher Kante stehender Fliesen von 1 m Länge auf 0,45 m Höhe und 0,15 m Dicke trägt, die auf der Zunge und den Seitenmauern aufruhen. Jedenfalls ist auch das Gewölbe, wenn es vorhanden ist, nach oben zu einem planen Roste aufgebaut (Fig. 189). Das Futter des Thurmes setzt sich nun noch auf circa 1,3 m Höhe in einer Stärke von 0,45 m fort, hat dann auf 2,4 m Höhe nur 0,35 m Stärke, und auf die letzten 2,4 m Höhe nur 0,225 m Stärke.

Die genannte Ausfütterung des Thurmes, so wie auch das Gewölbe, muß absolut trocken gemauert werden, ohne Mörtel irgend welcher Art. Theermörtel würde schmelzen, und Thonmörtel würde sich in Aluminiumsulfat verwandeln. Dies passirte einer der ersten Fabriken am Tyne, welche den Glover-Thurm probirte, wo nach einigen Wochen die Füllung den Deckel abhob und zum Thurme oben hinauswuchs. Um für das Gewölbe trotz des Mangels irgend welchen Mörtels die hinlängliche Stabilität zu erlangen, ist es besser, statt behauener Ziegel dazu eigens gebrannte große Formsteine zu nehmen, welche der Gestalt des Gewölbes nach conisch ausgehen, und sich mit ganz glatten Flächen aneinander lagern. In manchen Fabriken schleift man überhaupt sämmtliche Ziegel der Fütterung auf einander ab, so daß nur minime Fugen bleiben.

Die Füllung besteht aus Feuersteinbrocken, welche durch Salzsäure von allen löslichen Theilen (anhängender Kreide) befreit worden sind, oder aus irgend welchem anderen, absolut säurefesten und nicht zu desintegrirenden Materiale; in

einem Falle fand ich Selterswasserkrüge mit ausgeschlagenem Boden. Das oberste Drittel jedoch kann man aus dem härtest gebrannten und sorfältigst ausgesuchten Kokesstücken machen, weil hier oben die Hitze lange nicht mehr so groß, und die Säure noch nicht so concentrirt ist. Wenn man nicht eine Sorte Kokes erhalten kann, welche in der That der Säure vollkommen widersteht, so muß man sie entschieden fortlassen, denn sie werden dann bald morsch, verlieren ihren Zusammenhang und verstopfen den Zug. Auch hat man Beispiele davon, daß bei leer gehendem Glover-Thurm (wie es unter Umständen nicht zu vermeiden ist) die Kokes Feuer gefangen haben. Ganz zu unterst nimmt man, zur regelmäßigeren Vertheilung des Gases, erst zwei lose gestellte Schichten von denselben Ziegeln, welche zur Ausfütterung dienen. Ganz zu oberst kommen einige kleine Fliesen *tt* (Fig. 189), um die einfließende Säure herumspritzen zu machen, ehe sie an die Kokes gelangt. Daß man mit dem Einsetzen der Füllung ebenso systematisch und sorgfältig zu Werke gehen muß, wie bei der des Gay-Lussacthurmes, ist ganz selbstverständlich.

In manchen Fällen zieht man es vor, den Thurm nicht ganz bis oben hin zu füllen, wenn nämlich die Gase dadurch zu sehr abgekühlt werden; es könnte sich dann sogar ein Theil des unten entbundenen Wasserdampfes oben wieder condensiren und somit der Concentration geschadet werden. Die Temperatur der abziehenden Gase darf keinesfalls unter 50° sein, und manche Fabrikanten ziehen 60 bis 75° vor. Wenn man aber eine zu große Abkühlung durch Leerlassen des oberen Theiles des Thurmes vermeiden muß, so kann man überhaupt diesen oberen Theil ganz fortlassen, und den Thurm um so viel niedriger machen. In der That ziehen manche Fabrikanten in England niedrigere Thürme, von 5,5 bis 6 m Höhe, den höheren vor. Dies wird natürlich davon abhängen müssen, wie heiß die Gase in den Thurm gelangen, also was für Erze man brennt, ob man Staubkammern anlegen muß, wie weit der Weg von den Pyritöfen zum Thurm ist 2c. Nach allen darüber gesammelten Notizen scheint die richtige Höhe eines Glover-Thurmes unter gewöhnlichen Umständen 8 bis 9 m zu sein.

Das G a s tritt durch das 0,75 cm im Lichten weite Gußeisenrohr r ein und durch das 0,675 m weite Bleirohr u aus. Ueber letzteres ist weiter nichts zu sagen, als daß in seinem Boden sich eine kleine Leiste u_1 befindet, welche die hineinspritzende Säure zwingt, in den Thurm zurückzufließen; auch läßt man das Rohr gern ein wenig gegen die Kammer zu ansteigen. Dagegen ist die Befestigung des E i n t r i t t s r o h r e s r (welches ein wenig Fall nach dem Thurm zu haben soll) in der Bleiwand keine so ganz einfache Sache, und bot anfangs große Schwierigkeiten dar. Das Rohr r ist wohl meist von Gußeisen und hat, ausgenommen im Falle sehr armer Erze, also in der großen Mehrzahl der Schwefelsäurefabriken, eine Temperatur von wenigstens 300° C. Das Blei des Thurmes, da wo es das Eisenrohr berührte, war daher sehr schnellem Verderben ausgesetzt, und dazwischen gebrachte Kitte halfen nicht viel; in den meisten Fabriken sah man etwas Gas aus dieser Fuge entweichen, und sie war sehr häufigen Reparaturen ausgesetzt. Die in der Fig. 188 u. 189 angegebene Einrichtung jedoch hat alle diese Unannehmlichkeiten beseitigt. Das Rohr r steht nämlich gar nicht in Berührung mit dem Thurmblei, sondern mit einem Gußstück v. Dieses letztere ist ein Ring mit zwei senkrecht zur Ringfläche stehenden Flanschen; die Metallstärke ist 25 mm,

der lichte Zwischenraum zwischen den Flanschen des Ringes 0,10 m, seine ganze Höhe (mit den Flanschen) 0,20 m, sein äußerer Durchmesser 1,15 m, der innere (lichte) Durchmesser des Ringes 0,85 m; es bleibt also, da das Rohr *r* außen 0,80 m hat (inwendig 0,74 m), noch eine Kittfuge von 25 mm ringsherum frei, welche mit irgend welchem sehr harten Kitt, z. B. dem gewöhnlichen Rostkitt, ausgefüllt werden kann, und man kann den Kitt beliebig fest einstemmen, was zwischen Eisen und Blei nicht der Fall wäre. Der Thurm ist an der betreffenden Stelle mit einem kreisförmigen Loche versehen und daran ein aufrechter Flansch gelöthet, welcher auf den äußeren Theil des Ringes *v* paßt; zwischen das Eisen und das Blei kommt hier gewöhnlicher Theerkitt, ein eiserner, mit Schrauben zusammengepreßter Reif hält Blei, Kitt und Eisen dicht zusammen. Da der äußere Theil von *v* durch die in dem Hohlraum des Ringes circulirende Luft abgekühlt ist, so kann sich ihm nur ein kleiner Theil der Hitze mittheilen, welche der innere Theil desselben Ringes, immer noch abgeschwächt durch die schlechter leitende Kittschicht, von dem Rohre *r* empfängt, und es ist also gar keine Schwierigkeit vorhanden, das Blei auf dem Eisen zu dichten.

In der Fabrik zu Außig ist die Schwierigkeit der Dichtung dadurch vermieden, daß an das eiserne Gasleitungsrohr sich unmittelbar vor dem Gloverthurm ein solches aus Gasretorten-Chamottemasse mit Flanschenverbindung anschließt, welches in das Innere des Thurmes hineinragt; das Thurmblei ist dann einfach durch einen angelötheten Bleiring, der das Thonrohr umfaßt, mit Theerthonkitt zwischen beiden, angeschlossen; durch einen eisernen Reif mit Schraubenverbindung wird das Blei, mit dem zwischenliegenden Kitt, auf das Thonrohr gepreßt, und eine vollkommene Dichtung hergestellt. Bei der geringeren Wärmeleitung und der großen Wandstärke des Thonrohres gegenüber dem Gußeisen hält diese Dichtung auch ohne die oben beschriebene Luftkühlung.

Endlich ist noch die „Lippe" *w* zu bemerken, wo das dicke Blei des Aufstandes des Bodens umgebörtelt ist, damit die Säure hier beständig ablaufen könne, und zwar in eine, hier nicht gezeichnete Bleirinne. Diese Stelle, über welche continuirlich heiße Säure läuft, und welche sich nicht mit einer schützenden Schicht von Bleisulfat belegen kann, ist erfahrungsgemäß schneller Abnutzung ausgesetzt, und da eine Reparatur desselben beim Gange des Thurmes so gut wie unmöglich ist, so darf man nicht vernachlässigen, eine falsche Lippe einzulegen, bestehend aus einem Bleilappen, welche dicht auf die wahre Lippe aufgeschlagen wird; die Säure fließt jetzt über die falsche Lippe, und wenn diese abgenutzt ist, kann sie in wenigen Minuten durch eine neue ersetzt werden.

Man kann auch statt der „Lippe" einfach ein Bleirohr von etwa 30 mm etwas unterhalb des Randes des Ueberstandes anlöthen, welches zum Abfluß der Säure dient; doch verlangt dies ungemein sorgfältige und starke Arbeit des Bleilöthens, um nicht öfteren, mit einem Stillstande des Thurmes verknüpften, Reparaturen ausgesetzt zu sein. In Stolberg, wo überhaupt der Glover-Thurm gar kein „Schiff" hat, sondern der Boden an die Seiten angelöthet ist, sind zwei Abflußröhren vorhanden, damit das eine fungiren kann, wenn sich das andere verstopft u. dgl.

Als Säurevertheiler werden fast überall Reactionsräder angewendet; man kann dieselben nach der ursprünglichen Schaffner'schen Construction nehmen, wie sie auf S. 364 schon abgebildet ist; in England macht man sie aber gewöhnlich fast ganz aus Blei, und ist diese Einrichtung in Fig. 196 und Fig. 197 in größerem Maßstabe dargestellt. Auf einem kleinen Holzgerüst liegt eine Gußeisenscheibe *a*, welche im Centrum und an 24 Stellen nicht weit vom Umfange durchbohrt ist. Sie dient als Träger für einen Bleicylinder *b* von 0,75 m Weite und 0,30 m Höhe, dessen Boden durch 37 mm hohe Leisten in 24 Fächer getheilt ist; in jedem derselben ist ein Loch, entsprechend denen der Gußeisenscheibe, und ein angelöthetes 22 mm weites Bleirohr *o o* führt von da auf die Thurmdecke, wo die Röhren in, an die Decke angelöthete, weitere Stutzen lose eingesteckt und mit Theerkitt verschmiert sind. Aus den Figuren 188 und 192 ist die Art

Fig. 196.

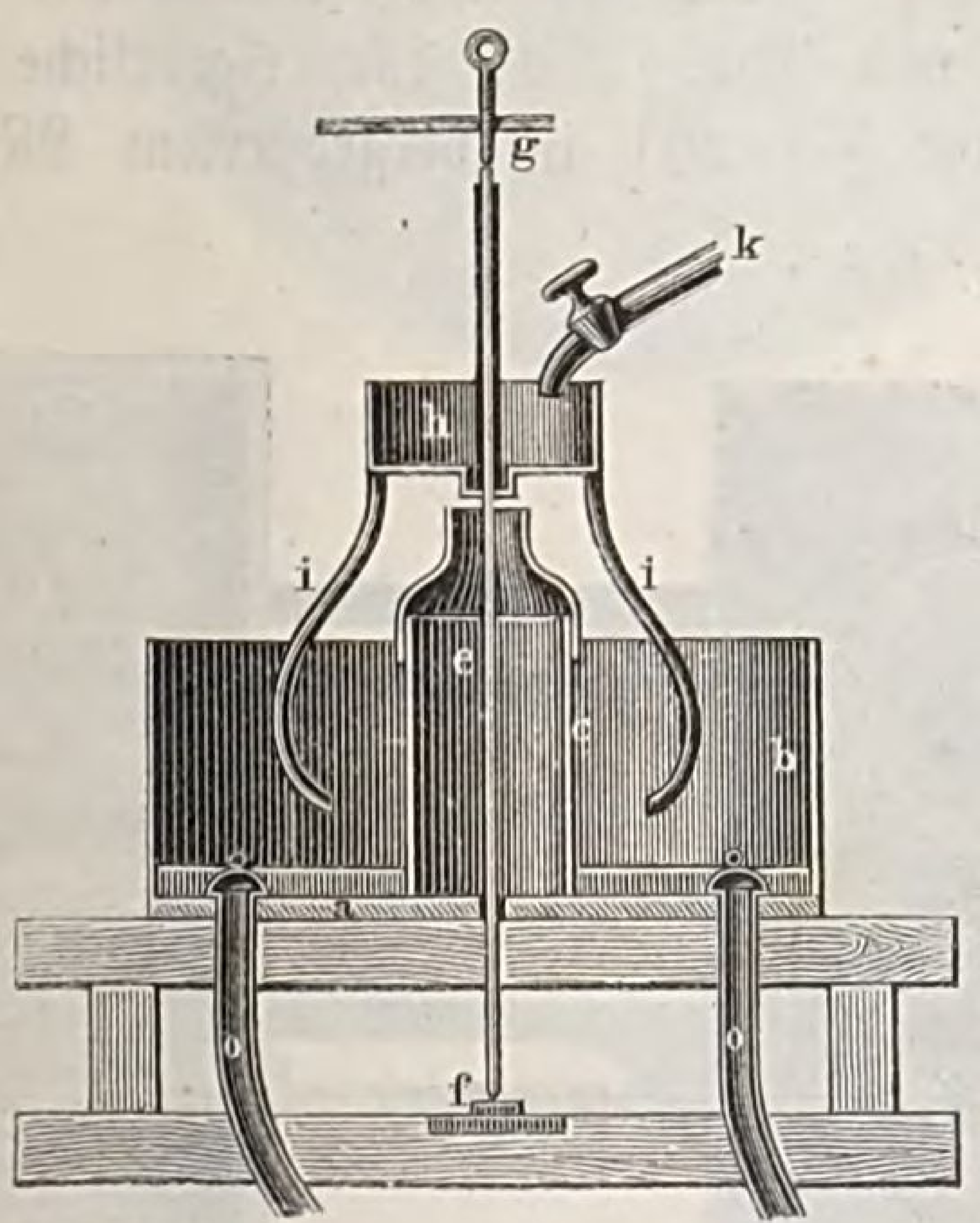
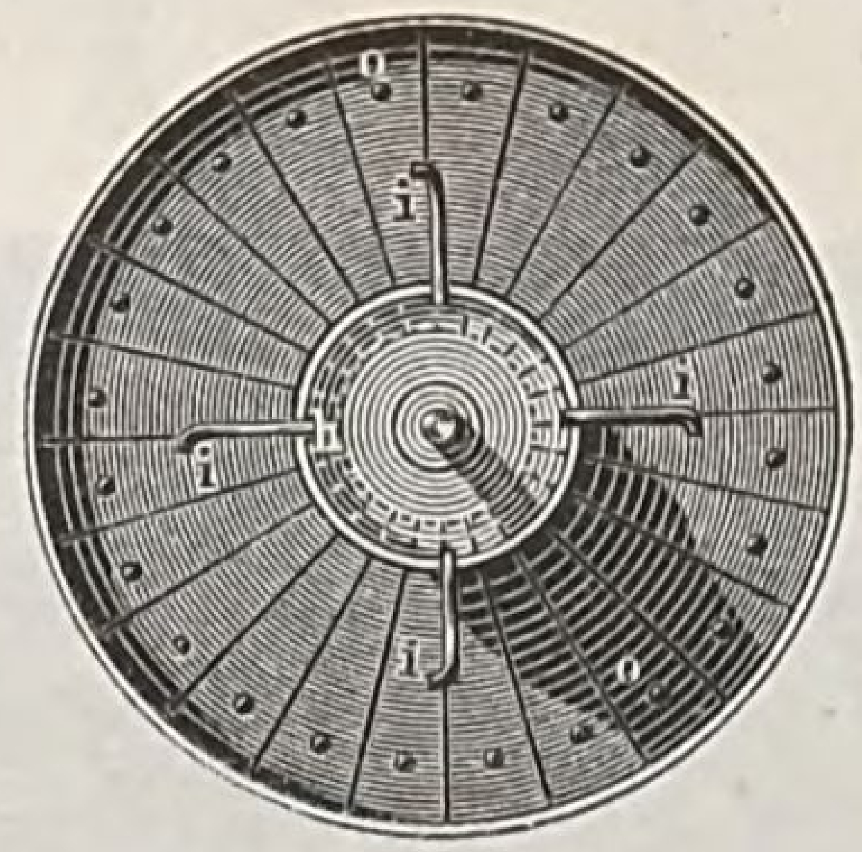


Fig. 197.



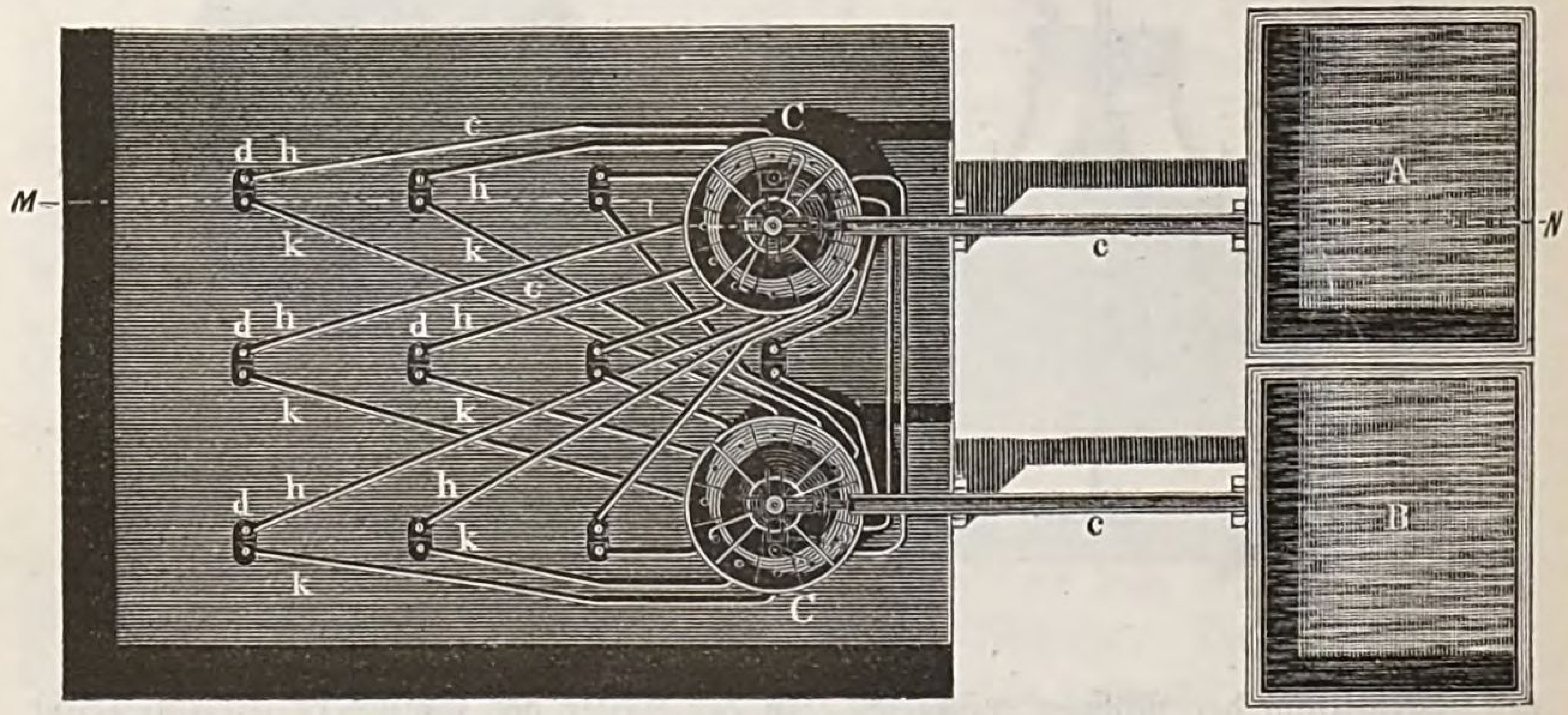
der Vertheilung der Röhren ersichtlich. In der Mitte des Cylinders *b* (Fig. 196) ist nun ein engerer Cylinder *c* (0,175 m weit) angelöthet, welcher oben mit einer lose darauf sitzenden, oben sich zusammenziehenden Kappe bedeckt ist. Alle diese Theile sind fest. Die beweglichen Theile bestehen zunächst aus einer eisernen Spindel *e*; dieselbe geht durch die Gußscheibe *a* durch und rotirt unterhalb derselben mit ihrer verstählten Spitze auf einem dicken Glasstücke *f*, oben wird sie durch die Eisenspitze *g* gehalten, welche in einen eisernen Träger *g* eingeschraubt ist; durch Anziehen oder Nachlassen der Schraube kann man die Spindel *e* fester oder loser stellen. Der obere Theil von *e* ist von einem dünnen Bleirohr umgeben, und an dieser Stelle ist die Schale *h* aus dünnem Blei angelöthet, von welcher die vier Röhrchen *i i* in der auf beiden Figuren gezeichneten Biegung herabgehen, so daß, wenn aus dem Rohre *k* Säure einfließt, dieselbe beim Ausflusse aus *i i* durch den Rückstoß die Spindel *e* mit den daran fest angebrachten Theilen in Rotation versetzt. Es münden übrigens beide Säuren (Nitrose und Kammersäure) in die Schale *h*. Der nöthige Gasverschluß wird dadurch hervor-

gebracht, daß man die Mündungen der Abzugsröhren *o o* mit einem Bleischälchen lose überdeckt, oder auf verschiedene andere Weise. Genau derselbe Apparat wird übrigens in den englischen Fabriken auch für den Gay-Lussacthurm gebraucht.

Eine Regulirungsvorrichtung zum constanten Ausfluß der Säuren, wie sie für den Gay-Lussac so sehr anzurathen (S. 365 ff.), übrigens durchaus nicht allgemein zu finden ist, findet sich für den Glover-Thurm in der Regel nicht, und zwar schon darum, weil die Quantitäten der beiden Säuren doch immer mit der Hand so geregelt werden müssen, daß unten Säure von richtiger Concentration und ganz denitrirt ausfließt, und dieses hängt wieder so sehr von der verschiedenen Reichhaltigkeit der Nitrose an Stickstoffverbindungen ab, daß sich eine constante Einstellung, wie am Gay-Lussacthurm, doch nicht ausführen ließe.

Durch die Güte von Herrn Generaldirektor Schaffner zu Außig bin ich in den Stand gesetzt, die jetzt daselbst für die Glover-Thürme functionirende Säurevertheilungsvorrichtung in Fig. 198 und Fig. 200, das eigentliche Reactionsrad (die Turbine) in Fig. 199 und Fig. 201 in vergrößertem Maßstabe

Fig. 198.

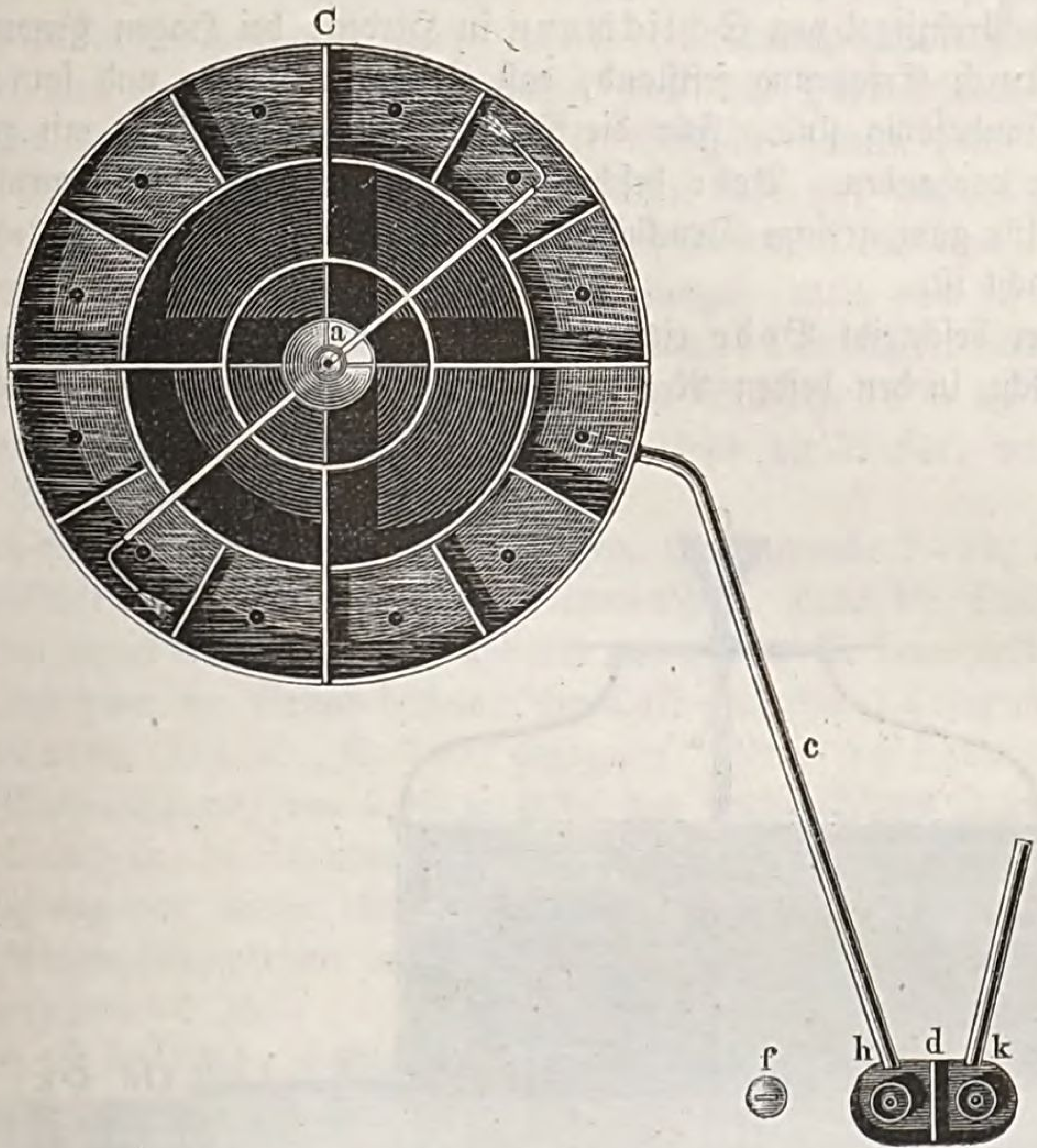


mittheilen zu können. Es sind hier zwei Turbinen (Reactionsräder) auf dem Glover-Thurm angebracht, was nach dem Obengesagten in den meisten Fällen nicht nöthig wäre. *A* bedeutet hier das Reservoir für Gay-Lussacsäure, *B* das für Kammersäure, *C* die Vertheilungsapparate, *a* die Turbine (das Segner'sche Rad), *b* den Lagerstein von scharf gebranntem Thon, *c* Bleiröhren, *d* Einlauf in den Glover-Thurm mit hydraulischem Verschluß (*h* für Gay-Lussacsäure, *k* für Kammersäure), *f* Verschlußglocke, *g* Thonhahn, *o* den gemeinschaftlichen Ausfluß in den Glover-Thurm.

Nach den oben angegebenen Dimensionen sieht man, daß der Kubikinhalt des Glover-Thurmes, innerhalb des Bleies gemessen, also ganz ohne Berücksichtigung der Auskleidung des Raumes unter dem Gewölbe 2c., bei einer täglichen Consumtion von 9100 kg Pyrit von 48 Proc. Schwefel = 4368 kg Schwefel, sich auf 2,7 × 2,7 × 9 m, also auf 65,61 cbm beläuft. Dies

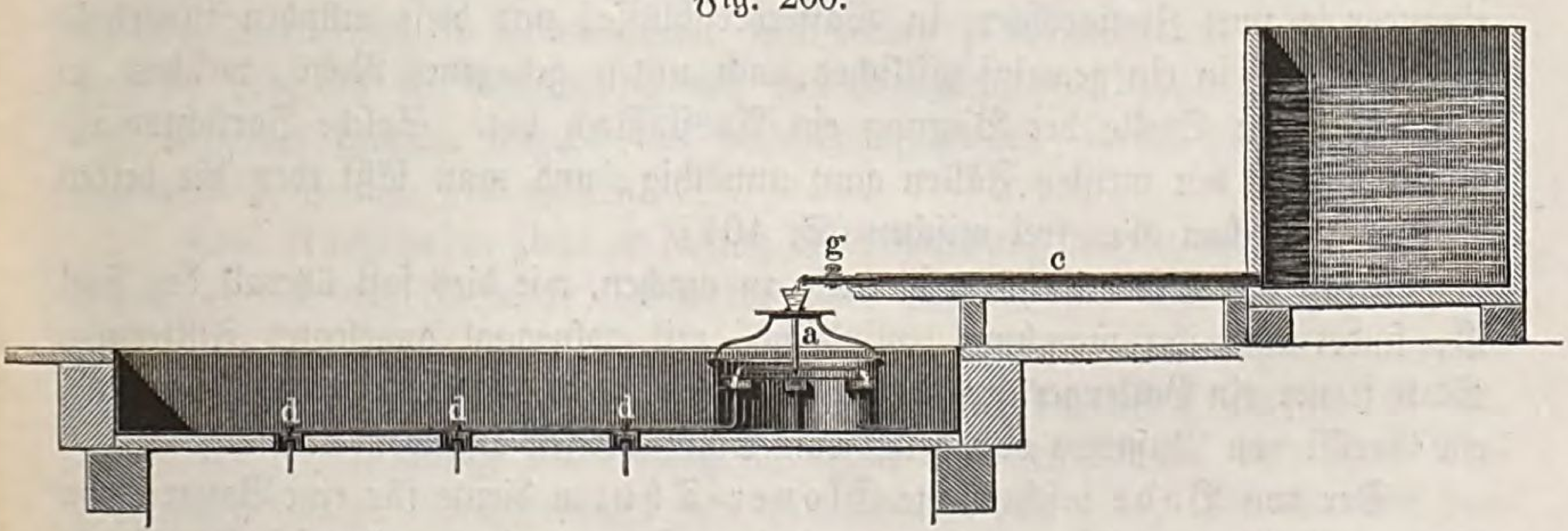
macht für je 1000 kg täglich chargirten Schwefel fast genau 15 cbm Inhalt des Thurmes, und diese Zahl darf man als maßgebend gelten lassen, da gerade dasselbe Verhältniß von einigen der größten englischen Fabriken gewählt wird.

Fig. 199.



Ein von Bode in Hannover[1]) erbauter Glover-Thurm ist von diesem in seiner Preisschrift S. 60 ff. (auch in Dingl. Journ. CCXXIII, 623) ausführlich

Fig. 200.

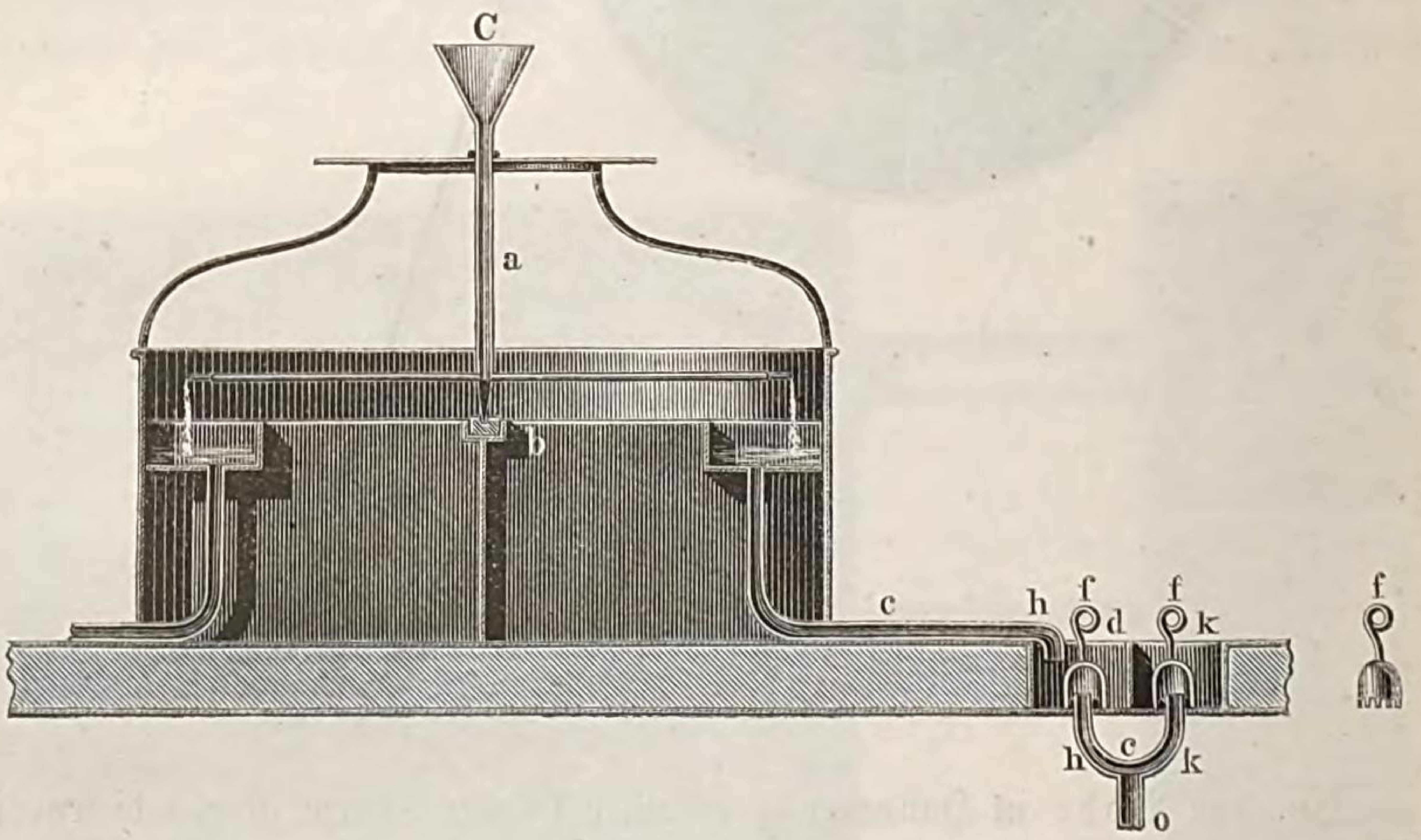


[1]) Der sich als ausübender Civilingenieur mit der Construction von Apparaten aus der chemischen Großindustrie beschäftigt.

beschrieben und abgebildet worden; da derselbe aber im Principe durchaus keine Abweichungen von dem oben abgebildeten zeigt, so seien nur solche Detailangaben daraus angeführt, welche von dem obigen wesentlich abweichen. Die Dimensionen des Thurmes sind 2,30 × 2,30 × 7,60 m. Er ist mit Topfscherben, und nur ganz oben mit etwas Kokes gefüllt. Zur Auskleidung sind hart gebrannte, gewöhnliche Preßziegel von Schlickmann in Herdecke bei Hagen genommen, von denen es durch Erfahrung feststand, daß sie gegen Säure und saure Dämpfe sehr widerstandsfähig sind. Für die Säuren sind 16 Einläufe mit zwei Reactionsrädern vorhanden. Bode beschreibt daselbst auch ein schwimmendes Reactionsrad, für ganz geringe Druckhöhen, freilich sehr zerbrechlich, da es nur aus Glas gemacht ist.

Ferner beschreibt Bode eine Einrichtung, um die Nitrose und Kammersäure, welche in den beiden Reactionsrädern gesondert aufgegeben werden, sich

Fig. 201.



unmittelbar bei ihrem Eintritt in den Thurm mischen zu lassen; es treten nebeneinander je zwei Zweigröhren in Wasserverschlüsse, und diese münden innerhalb des Thurmes in ein gemeinschaftliches nach unten gebogenes Rohr, welches an der niedrigsten Stelle der Biegung ein Ausflußloch hat. Solche Vorsichtsmaßregeln sind in den meisten Fällen ganz unnöthig, und man läßt eben die beiden Säuren sich schon oben frei mischen (S. 401).

Statt den Glover-Thurm viereckig zu machen, wie dies fast überall der Fall ist, findet man ihn manchmal cylindrisch, mit polygonal angelegter Fütterung. Statt ferner ein Balkengerüst anzuwenden, wird öfters, und sehr zweckentsprechend, ein Gerüst von Gußeisen oder selbst von Schmiedeeisen angewendet.

Der von Bode beschriebene Glover-Thurm diente für eine Batterie von Graupenkiesöfen, zwischen welchen und dem Thurm eine geräumige Flugstaubkammer angelegt war. Die Gase erreichten daher den Thurm mit nur 152 bis 180°, und die Temperatur derselben am Ausgange war zwischen 30 und 40°.

Die ablaufende heiße Säure zeigte 96 bis 110°. Als dieser Thurm nur zum Concentriren von Kammersäure gebraucht wurde, verdampfte er täglich 610 kg Wasser und producirte 2380 kg 60° Säure aus 51° Kammersäure. Dieses entspricht einer Kohlenersparniß für Wasserdampf, welchen man weniger zu erzeugen brauchte, von 75 kg per Tag. Als der Thurm zugleich zum Concentriren und Denitriren gebraucht wurde, lieferte er im Durchschnitt täglich 2030 kg 60° Säure und verdampfte 450 kg Wasser (aus 51° Kammersäure); die Denitrirung war dabei ganz vollständig. Die Röstgase hatten dabei $7^1/_2$ Proc. schweflige Säure. Natürlich sind obige Resultate sehr viel ungünstiger als bei der gewöhnlichen Eintrittstemperatur von 300° [bis 400°]. Uebrigens steigt auch im letzteren Falle die Temperatur der Austrittsgase nicht über 50 oder 60°. Ein solcher heißerer Thurm von 8,28 Quadratmeter Querschnitt verdampft nach Vorster (Dingl. Journ. CCXIII, S. 411) in 24 Stunden 1400 kg Wasser; ein anderer von 4,55 Quadratmeter Querschnitt 1048 kg Wasser, bei Röstgasen mit 8 Volumprocent schwefliger Säure.

Nach Wunderlich (Zeitschr. f. d. chem. Großgewerbe I, 74) scheinen die Glover-Thürme nicht mehr mit Vortheil anwendbar, wenn die Temperatur der Röstgase bei ihrem Eintritt in den Apparat unter 200° C. herabsinkt. Dasselbe Urtheil, und zwar auf Grund derselben (zu Oker gemachten) Erfahrungen, wird von Bräuning (a. a. O., S. 140) abgegeben. Nach ihm setzt man zu Oker in jedem Glover-Thurm (von 5,25 m Höhe und quadratischem Querschnitt von 1,75 m Seite) in 24 Stunden 6250 kg Säure von 60° B. durch, aber nur bei Bearbeitung von Kiesen oder „ordinären" Kupfererzen; bei bleiischen Erzen sinkt die Eingangstemperatur der Gase auf 230° und das Durchsetzquantum auf 3 T. Säure von 60° B.

Auch als bei Bode's Glover-Thurm der Procentgehalt der Röstgase durch einen Unfall längere Zeit auf nur 6 bis 5 Volumprocente schwefliger Säure gesunken war, ergab sich noch vollkommene Denitrirung und immer noch eine Verdampfung von 370 kg Wasser täglich = 1700 kg 60° Säure. Bode berechnet daraus, daß selbst für Röstung der ärmsten überhaupt in Betracht kommenden Erze der Glover-Thurm noch immer ein nützlicher Apparat ist.

Hasenclever berichtet (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1872, 506), daß der Glover-Thurm sich in Combination mit seinen Plattenöfen gut bewährt habe; dasselbe habe ich in Verbindung mit den sogenannten Malétra'schen Etagenöfen in einer ganzen Anzahl von Fabriken gefunden, wobei natürlich Staubkammern vorhanden sein müssen.

Zwei Nachtheile giebt es freilich bei Anwendung des Glover-Thurmes, von denen der eine nur temporär, der andere aber bleibend ist. Die zur Füllung des Gay-Lussac- und zum Theil des Glover-Thurmes benutzten Kokes theilen namentlich zu Anfang der Säure eine braune Farbe durch organische Substanzen mit, welche für ihre technische Anwendung fast ganz unwesentlich ist, aber ihrer Verkäuflichkeit schadet. Nach einiger Zeit verschwindet dies aber, und die aus dem Glover-Thurm ablaufende starke Säure ist dann völlig wasserhell und wird wegen ihrer stark lichtbrechenden, öligen Beschaffenheit von den Arbeitern in England mit „Whiskey" verglichen.

Bleibend dagegen ist die Verunreinigung mit Eisen, welche etwas stärker ist, als bei der aus demselben Kies in gewöhnlichen Kammern erzeugten Schwefelsäure, gerade darum, weil der Thurm zugleich als Flugstaubaufhalter dient. Immerhin wird diese Verunreinigung mit Eisen noch weniger betragen, als bei Säure, die aus Staubkies mit Gerstenhöfer'schen Oefen erzeugt ist (Bode). Nach Hasenclever enthält seine Gloverthurmsäure 0,05 Proc. Eisen (Berl. Ber. 1872, 506).

Wenn man aber besonders eisenfreie Säure haben will, so kann man diese gerade bei Anwendung des Glover-Thurmes sehr leicht erhalten, indem man sie aus den Kammern direkt entnimmt, für welche der Thurm als Staubaufhalter dient. Uebrigens ist das geringe Mehr an Eisen, das man im schlimmsten Falle durch den Glover-Thurm in die Säure bekommt, für so gut wie alle technischen Zwecke völlig unwesentlich, da man ja auch ohne ihn aus demselben Material eisenhaltige Säure, wenn auch vielleicht etwas weniger damit behaftet, bekommen hätte. Sollte es irgendwo darauf doch ankommen, so braucht man immerhin nicht auf den Glover-Thurm zu verzichten, sondern muß ihn nur etwas weiter von den Oefen aufstellen, freilich mit etwas Verlust an seiner Concentrationskraft.

Für solche Säure, welche in Platinblasen bis 66° concentrirt werden soll, hat man bis jetzt die Säure des Glover-Thurmes nicht verwenden können, weil sich harte Krusten in den Platinschalen bilden. Man muß dann eben, wie früher, die Säure durch das abziehende Feuer der Platinblasen in Bleipfannen auf 60° B. bringen.

Unter allen Umständen bleibt, wie in England schon längst anerkannt war und es Bode aus direkten Zahlenresultaten scharf bewiesen hat, der Glover-Thurm weitaus der billigste Denitrirungs- und Concentrations-Apparat; er erspart alle Kühlvorrichtungen und Kühlkammern und vermag die Säure bis 62° B. zu concentriren, sogar manchmal noch bis 64° wenn man will.

Daß diesen Vortheilen der Nachtheil eines größeren Salpeterverbrauches durchaus nicht gegenüberstehe, ist schon oben hervorgehoben worden (S. 396 ff.).

Eine interessante Anwendung des Glover-Thurmes ist die zur Verwerthung des in der Nitrobenzolrückstandsäure enthaltenen Stickstoff-Sauerstoffverbindungen; man macht diese in der chemischen Fabrik in Schönebeck dadurch nutzbar, daß man diese Säure im Glover-Thurm herabfließen läßt und dadurch denitrirt (Zeitschr. f. d. chem. Großgewerbe I, 73). Von der Verwerthung dieser und der Nitroglycerinsäure ist schon früher (S. 117) die Rede gewesen.

Elftes Capitel.

Theorie des Schwefelsäure-Bildungsprocesses in der Bleikammer.

Nachdem an früheren Stellen das Verhalten der schwefligen Säure gegenüber den verschiedenen Stickstoffverbindungen bei Gegenwart von Wasser, Schwefelsäure ꝛc. auseinandergesetzt und namentlich auch die sogenannten Bleikammerkrystalle (die Nitrosulfonsäure) ausführlich besprochen worden sind, wird die Erläuterung der Theorien, die man sich über den Bleikammerproceß gemacht hat, eine ziemlich einfache Aufgabe sein.

Wir müssen von vornherein festhalten, daß bei der Verbrennung des Schwefels, sei es Rohschwefel oder Pyritschwefel, wesentlich nur schweflige Säure, SO_2, gebildet wird; die, namentlich beim Pyrit, stets zugleich auftretende Bildung von Schwefelsäureanhydrid oder Hydrat kommt als Nebenreaction hier nicht in Betracht, und entzieht uns nicht der Nothwendigkeit, die Oxydation der schwefligen Säure in der Bleikammer zu erklären. Daß diese nicht durch den Luft-Sauerstoff direct in irgend erheblichem Maße geschehe, steht von vornherein fest. Ebenso fest steht es aber auch, daß der Sauerstoff des in den Proceß eingeführten Salpeters lange nicht zureicht, um die Oxydation zu erklären, denn die schweflige Säure aus 100 Schwefel braucht noch 50 Sauerstoff, um sich zu Schwefelsäure zu oxydiren, was 88,5 Theilen Salpeter entsprechen würde, selbst wenn dieser bis zu Stickstoff reducirt würde. Bekanntlich braucht man aber unter günstigen Umständen nur $^1/_{30}$ bis $^1/_{25}$ obiger Quantität Salpeter, und dieses muß nun erklärt werden.

Die erste Theorie über diesen Gegenstand ist schon 1806 von Clément und Désormes aufgestellt worden (Annales de chimie LIX, p. 329) und man kann nicht sagen, daß wir in sehr wesentlichen Stücken mit Bestimmtheit über das hinausgekommen sind, was sie sagen. Sie hatten das Verhalten von schwefliger Säure zu einem Gemisch von Stickoxyd und atmosphärischer Luft studirt, und sie bewiesen, daß selbst bei dem damals üblichen rohen Verfahren (ein Gemenge von Schwefel, Salpeter und feuchtem Thon wurde in einem Verbrennungsofen erhitzt und das gasförmige Product in die Bleikammer geleitet) an die schweflige Säure bedeutend mehr Sauerstoff übertragen wurde, als der Salpeter enthält. Sie erklärten dieses Factum schon im Wesentlichen, wie dies heute geschieht, nämlich dadurch, daß aus dem durch atmosphärischen Sauerstoff oxydirten Salpetergase und aus schwefliger Säure Schwefelsäure entsteht, unter Rückbildung von Salpetergas. Die Salpetersäure ist nur das Werkzeug zur

vollkommenen Oxydation des Schwefels, welches bei Verrichtung seiner Function nicht selbst zu Grunde geht, denn seine „Basis“, das „Salpetergas“, nimmt Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft, um ihn der schwefligen Säure in einem ihr zusagenden Zustande darzubieten, bleibt aber am Ende des Schwefelsäurebildungs-Processes wieder im ursprünglichen Zustande. Die Gegenwart des Wassers sei erforderlich, einmal um die Reactionstemperatur hinreichend niedrig zu halten und zweitens, um die entstehende Schwefelsäure zu verdichten. Sie beobachteten bei dem Processe auch die Bildung weißer sternförmiger Krystalle, welche, mit Wasser in Berührung gebracht, unter starker Erhitzung Salpetergas ausgeben.

H. Davy zeigte 1812, daß zur Bildung von Schwefelsäure die Gegenwart von Wasser unbedingt nöthig ist (Berzelius Lehrbuch I, 471); trocken reagiren die Gase nicht auf einander; aber eine geringe Menge von Wasser, zu dem Gemisch von schwefliger Säure und dampfförmiger salpetriger Säure gebracht, veranlaßt die Bildung der von Clément und Désormes beobachteten Krystalle. Davy betrachtete demnach diesen Körper als ein für die Schwefelsäurebildung nöthiges Zwischenglied; nach unseren heutigen Formeln würden wir dies so ausdrücken:

$$\text{I}\quad 2\,SO_2 + 3\,NO_2 + H_2O = 2\,SO_2(OH)(NO_2) + NO$$
$$\text{II}\quad 2\,SO_2(OH)(NO_2) + H_2O = 2\,SO_2(OH)_2 + NO_2 + NO$$
$$\text{III}\quad 2\,NO + 2\,O = 2\,NO_2.$$

Man fängt also mit $3\,NO_2$ an und erhält in der Gleichung II davon eines, in der Gleichung III die beiden anderen NO_2 wieder zurück, um den Proceß von neuem zu beginnen.

Diese Ansicht ist von vielen Chemikern, u. A. La Prevostaye (Ann. de chim. et de phys. LXXIII, 326) angenommen worden; auch Gmelin (in seinem Handbuch, 5. Aufl., I, 875) adoptirt sie; es heißt dort: „in allen diesen Fällen mengen sich in der Kammer schwefligsaures Gas, Untersalpetersäuredampf, welcher aus dem Stickoxydgase und dem Sauerstoff der Luft entsteht, und Wasserdampf, welcher hineingeleitet wird. Es entsteht eine krystallische Verbindung von schwefelsaurem Stickoxyd mit Vitriolöl, welche sich in dicken weißen Nebeln auf den Boden des Bleihauses senkt und sich in dem daselbst befindlichen Wasser unter Entwickelung von Stickoxydgas zu verdünnter Schwefelsäure löst. Das hierbei entwickelte Stickoxydgas bildet mit dem übrigen Sauerstoff der Luft von Neuem Untersalpetersäuredampf, welcher eine neue Menge schwefligsaures Gas zu der krystallischen Verbindung verdichtet u. s. f.“

Eine einfachere Erklärung wurde von Berzelius gegeben (Lehrb. I, 470). Nach ihm ist die Bildung der Kammerkrystalle keine nothwendige Zwischenstufe, sondern ein Ausnahmefall, welcher nur bei Mangel an Wasserdampf an einigen Stellen der Kammer eintreten kann; der Vorgang ist vielmehr der, daß sich in der Bleikammer aus wasserhaltiger salpetriger Säure Sauerstoff und Wasser an schweflige Säure übertragen, und sie in Schwefelsäure verwandeln, wobei Stickoxyd entsteht, das durch Sauerstoff und Wasser sich wieder zu der ersten Verbindung regenerirt.

$$\text{I. } SO_2 + N_2O_3 + H_2O = SO_2(OH)_2 + 2\,NO$$
$$\text{II. } 2\,NO + O = 2\,N_2O_3.$$

Die Erklärung von Berzelius ist factisch noch heute die geltende, und ist durch die gründlichen Untersuchungen Weber's vollkommen bestätigt worden. Aber längere Zeit machte ihr eine andere Erklärung, die von Peligot 1844 gegebene (Annales de chimie et de physique (3) XII, p. 263), den Rang streitig und wurde, speciell in Frankreich, bis auf die neueste Zeit als die richtige angenommen; noch Kolb (Etudes sur la fabrication de l'acide sulfurique, Lille 1865, p. 22) stimmte ihr bei; ebenso Pelouze und Frémy, Traité de chimie, 2. Aufl., I, 398 ff.

Peligot leugnete zwar ebenso, wie Berzelius, daß die Kammerkrystalle einen wesentlichen Antheil an der Schwefelsäurebildung hätten oder überhaupt bei regelmäßigem Verlaufe des Processes auftreten, sei es in fester Form oder in Lösung. Aber nach ihm findet die Oxydation der schwefligen Säure in der Bleikammer ausschließlich durch die Salpetersäure, nicht durch die niedrigeren Stickstoffoxyde, statt. Das hinzugefügte Wasser habe wesentlich den Zweck, die aus Stickoxyd und Sauerstoff der Luft gebildete Untersalpetersäure, oder auch etwa entstandene salpetrige Säure, in Stickoxyd und Salpetersäurehydrat zu zersetzen, und auf diesem Wege das allein hier wirksame oxydirende Agens, die Salpetersäure, zu regeneriren. In wässeriger Lösung existire die salpetrige Säure überhaupt nicht; aus dem Gemenge von Stickoxyd und atmosphärischer Luft bilde sich ebenfalls nicht salpetrige Säure, N_2O_3, sondern nur Untersalpetersäure (NO_2 oder N_2O_4). Das eben Gesagte wird durch folgende (in die neuere Schreibweise übersetzte) Formeln klarer gemacht werden:

$$\text{I. } SO_2 + 2\,NO_2.OH = SO_2(OH)_2 + N_2O_4$$
$$\text{II. } 2\,N_2O_4 + H_2O = N_2O_3 + 2\,NO_2.OH$$
$$\text{III. } 3\,N_2O_3 + H_2O = 4\,NO + 2\,NO_2.OH$$
$$\text{IV. } 2\,NO + 2\,O = N_2O_4.$$

Die Versuche, auf welche Peligot seine Formeln stützte, bewiesen allerdings, daß concentrirte Salpetersäure die schweflige Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt, unter Bildung von Untersalpetersäure; auf verdünnte Salpetersäure wirkt die schweflige Säure schwieriger, erst in der Wärme, unter Bildung von Stickoxyd. Aus Peligot's Versuchen geht aber, wie Weber hervorhebt, nicht hervor, daß eine Salpetersäure von dem Grade der Verdünnung, wie sie nach seiner eigenen Erklärung des Processes in den Bleikammern vorhanden sein müßte, bei der Temperatur dieser Räume durch die schweflige Säure auch thatsächlich zersetzt wird. Im Gegentheil, nach Weber's Wahrnehmung wird Salpetersäure von 2 Proc. Gehalt durch schweflige Säure in der Kälte gar nicht verändert; erst bei 80° ist eine Einwirkung auf dieselbe wahrnehmbar, also bei einer Temperatur, welche in den Bleikammern bei normalem Betriebe auch nicht annähernd erreicht wird.

Die classischen Untersuchungen von R. Weber 1866 und 1867 (Pogg. Ann. CXXVII, 543 und CXXX, 329) haben nun die völlige Unhaltbarkeit der von Peligot aufgestellten Theorien in allen Punkten erwiesen und über den

Proceß in der Bleikammer fast vollständig klares Licht verbreitet. Seine Ausführungen sind in abgekürzter Form folgende. In der Schwefelsäurekammer verwendet man auf 100 Schwefel 220 Wasser und 6 bis höchstens 8 Natronsalpeter. Nach den Peligot'schen Gleichungen ergiebt sich dann, daß die Flüssigkeit am Boden der Kammer nur 2 bis 2,3 Proc. N_2O_5 enthalten könnte, sogar ohne Berücksichtigung davon, daß nach Peligot ein Drittel des Stickstoffs als NO in die Kammerluft geht: $3 N_2O_4 = 2 N_2O_5 + 2 NO$ (eigentlich könnte also nur 1,6 bis 1,8 Proc. N_2O_5 in der Kammersäure sein). Der directe Versuch erwies aber Weber, daß beim Einleiten von SO_2 in Salpetersäure von noch höherem Gehalt, nämlich 3 Proc. N_2O_5, bei gewöhnlicher Temperatur nach einer halben Stunde gar keine, und bei 40° (ähnlich der Kammertemperatur) nur eine höchst geringe Schwefelsäurebildung eintritt, während doch schon in dem bekannten Vorlesungsversuch in dem Glaskolben eine solche aus SO_2, NO, atmosphärischer Luft und Wasser leicht und sofort stattfindet, und auch die Bleikammern diese Säure so rasch erzeugen, daß gar nicht daran zu denken ist, dieses auf den höchst trägen Proceß, wie er mit Salpetersäure stattfindet, zurückzuführen. Ferner bewies Weber, daß Peligot's Ansicht unrichtig sei, wonach die Untersalpetersäure mit Wasser sich nur zu Stickoxyd und Salpetersäure zersetzt, und salpetrige Säure bei einem Ueberschuß von Wasser nicht bestehen könne; Wasser, welches Untersalpetersäuredämpfe verschluckt hat, scheidet aus Jodkalium das Jod aus, selbst wenn es bis zum anfangenden Sieden erhitzt ist, muß also salpetrige Säure enthalten, denn reine Salpetersäure oder Stickoxyd verändern das Jodkalium nicht. Ferner, während verdünnte Salpetersäure auf schwefligsaures Gas bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht wirkt, geschieht dies sofort sehr stark mit Wasser, welches Untersalpetersäuredampf verschluckt hat, oder wenn man der, vorher unwirksamen, verdünnten Salpetersäure solches Wasser zusetzt, oder einfacher, wenn man statt reiner Salpetersäure eine mit Wasser stark verdünnte rauchende Salpetersäure angewendet hat. Demnach bewirkt die bei der Berührung von Untersalpetersäure mit Wasser erzeugte salpetrige Säure die Oxydation der schwefligen Säure wesentlich leichter als die Salpetersäure; die salpetrige Säure ist daher unzweifelhaft das zuerst wirksame Agens, wenn bei der Schwefelsäurebildung feuchte Luft mit schwefliger Säure und Untersalpetersäure zusammentrifft. Die bei der Zersetzung der Untersalpetersäure mit Wasser erzeugte Salpetersäure dagegen bleibt, wenn viel Wasser zugegen ist, durch schweflige Säure unzersetzt. Unter gewissen Umständen kann jedoch, wie unten erhellen wird, auch die Salpetersäure zersetzt werden.

In der Bleikammer kommt nun noch das Verhalten der N_2O_4 und N_2O_3 zu Schwefelsäuren von verschiedener Verdünnung in Betracht, weil jene Gase mit solcher Säure sowohl in Tröpfchenform in der Kammerluft, als auch angesammelt am Boden zusammentreffen. Je nach ihrem Verdünnungsgrade enthalten diese Schwefelsäuren Nitrosulfonsäure (Kammerkrystalle), freie N_2O_4 oder N_2O_3, wie früher ausführlich erörtert worden ist (S. 350); aber alle diese Flüssigkeiten, wenn ihre Dichte nicht erheblich höher als die der gewöhnlichen Kammersäure ist, werden durch schweflige Säure rasch zersetzt, indem Schwefelsäure gebildet wird.

Eine Zersetzung der absorbirten Dämpfe durch Wasser, behufs Bildung von Salpetersäure, ist also nicht nöthig und nicht wahrscheinlich; das Wasser dient jedoch zur Hydratbildung, und kann darum nur bei seiner Gegenwart die N_2O_3 die SO_2 leicht oxydiren.

Für die Praxis ist dabei von Wichtigkeit, daß die verdünnteren, salpetrige Säure haltigen, Gemische sich leichter mit schwefliger Säure zersetzen, als die concentrirteren. Wenn die salpetrige Säure in Schwefelsäurehydrat (oder englischer Schwefelsäure) gelöst ist, so wirkt die schweflige Säure darauf nicht oder doch sehr unvollständig ein.

Wenn nun Salpetersäure mit verdünnter Schwefelsäure von verschiedenen Concentrationen gemischt wird, so zeigt es sich, daß in einem Gemisch aus reiner Salpetersäure von 1,25 specif. Gewicht mit Schwefelsäure von 37,5° B. zwar nicht in der Kälte, aber beim Erwärmen bei Einwirkung von schwefliger Säure die Salpetersäure rasch unter Entbinden von Stickoxyd zersetzt wird; bei stärkeren Säuren (von 40° B. an) findet die Zersetzung schon in der Kälte statt, und in allen Fällen enthält dann die Flüssigkeit salpetrige Säure. Es wird augenscheinlich durch die schweflige Säure in jenen Gemischen zunächst salpetrige Säure erzeugt (erwiesen durch die Färbung und die Einwirkung auf Jodkalium) und im zweiten Stadium giebt die salpetrige Säure Sauerstoff direct an die schweflige Säure ab, ohne sich vorher wieder, nach Peligot, in Salpetersäure und Stickoxyd rückbilden zu müssen, was ganz widersinnig wäre. Selbst verdünnte Salpetersäure kann allerdings auch für den Kammerproceß nützlich werden, wenn sie mit mäßig starker Schwefelsäure zusammentrifft, welche ihr das Wasser entzieht, und wird dann, im concentrirten Zustande, von schwefliger Säure leicht angegriffen; dies findet eben in der Kammer statt.

Daß Peligot's Ansicht falsch sei, wonach aus Stickoxyd und atmosphärischem Sauerstoff in der Bleikammer keine salpetrige Säure, sondern nur Untersalpetersäure entstehe, hat schon Berzelius widerlegt (Jahresbericht XXV, S. 65), indem nach eudiometrischen Versuchen mit Stickoxyd und Sauerstoff, je nach dem Ueberschuß des einen oder des anderen Gases, mehr oder weniger Condensation eintritt, und sicher immer salpetrige Säure gebildet wird, selbst bei Sauerstoffüberschuß.

Nach obiger Beweisführung kann auch das Wasser nicht die Rolle spielen, welche ihm Peligot's Theorie als hauptsächliche zutheilt, daß es nämlich als Zersetzungsmittel für Untersalpetersäure und salpetrige Säure diene und Salpetersäure schaffe. Das Wasser wirkt jedenfalls vor allem, weil es die Bildung von eigentlicher Schwefelsäure (SO_4H_2, Schwefelsäurehydrat) ermöglicht; bei den neueren Anschauungen über das Wasser der Säuren ist dies ganz selbstverständlich, und ist es deshalb unnöthig, die vielen Versuche und Beweisgründe Weber's dafür beizubringen, daß erst das Wasser die schweflige Säure zur Oxydation disponirt. Man muß übrigens gleich hinzufügen, daß es nicht genügt, wenn hinreichend Wasser vorhanden ist, um das eigentliche Schwefelsäurehydrat zu bilden (SO_4H_2), schon darum, weil dieses die Salpetergase als Nitrosulfonsäure auflösen und dem Kammerprocesse entziehen würde; man muß wenigstens so viel

Wasser anwenden, daß eine Säure von nicht mehr als 55^0 oder allenfalls 56^0 B. entsteht; nur dann geht der Kammerproceß regelmäßig von statten.

Nach Weber's Versuchen findet demnach folgender Vorgang in der Bleikammer statt. Die schweflige Säure wird darin oxydirt, hauptsächlich durch den Sauerstoff der salpetrigen Säure, welche sich dabei in Stickoxyd verwandelt; sie thut dies aber erst, wenn sie in Wasser oder verdünnter Schwefelsäure aufgelöst ist, und eine solche wässerige Lösung entsteht entweder direct aus freier salpetriger Säure (N_2O_3) oder durch Zerlegung von Untersalpetersäure. Im letzteren Falle entsteht daneben noch Salpetersäure; diese wird aber nur durch Vermittelung der schon gebildeten Schwefelsäure zerlegt. Die Rolle des Wassers ist eben erst erläutert worden.

Mit Weber's Ansichten kommen diejenigen von Cl. A. Winkler (Untersuchungen 2c., S. 20) fast gleichzeitig veröffentlichten in den wesentlichsten Punkten, aber nicht in allen Einzelnheiten überein. Auch nach Winkler oxydirt die salpetrige Säure schweflige Säure, aber nach ihm spielt die Untersalpetersäure eine größere Rolle, als Weber ihr zutheilt. Diese letztere soll nämlich vorwiegend (was Berzelius und Weber bestreiten) durch Einwirkung der Luft auf das Stickoxyd entstehen, und dann mit schwefliger Säure unter Einfluß des Wasserdampfes zu Nitrosulfonsäure zusammentreten, welche sich in Form der bekannten weißen Nebel zu Boden senkt, hier mit der dünnen heißen (?) Kammersäure in Berührung kommt und sich in derselben auflöst, wobei salpetrige Säure in Gasform frei wird, welche ein neues Quantum schwefliger Säure oxydirt, sich dabei in Stickoxyd verwandelnd, das den Kreislauf aufs Neue beginnt. Wie man sieht, kommt dies auf die älteste Theorie des Bleikammerprocesses heraus, und stimmt namentlich mit Gmelin's oben citirter Erklärung fast wörtlich überein.

Während man also aus Weber's Ansichten folgende Formeln ableiten kann:

$$\text{I. } SO_2 + N_2O_3 + H_2O = SO_2(OH)_2 + 2NO$$
$$\text{II. } 2NO + O = N_2O_3$$

und als Nebenreactionen

$$\text{III. } 2NO + 2O = N_2O_4$$
$$\text{IV. } N_2O_4 + H_2O = NO.OH + NO_2.OH$$
$$\text{V. } 4NO_3H + 5SO_2 + 3H_2O = 5SO_2(OH)_2 + 2NO + N_2O_3$$

stellen sich die Formeln nach Winkler's Ansichten:

$$\text{I. } N_2O_3 + SO_2 + H_2O = SO_2(OH)_2 + 2NO$$
$$\text{II. } 2NO + 2O = N_2O_4$$
$$\text{III. } 2N_2O_4 + 2SO_2 + H_2O = 2SO_2(OH)(NO_2) + N_2O_3$$
$$\text{IV. } 2SO_2(OH)(NO_2) + H_2O = 2SO_2(OH)_2 + N_2O_3$$

wobei auch die Weber'schen Nebenreactionen III bis V jedenfalls mit auftreten.

Winkler's Theorie ist etwas complicirter als die von Berzelius-Weber; sie rechnet zudem nur mit der Reaction $2NO + 2O = N_2O_4$ und läßt die jedenfalls eintretende $2NO + O = N_2O_3$ außer Acht.

Uebrigens stellt sie Winkler selbst (a. a. O., S. 20) nur als „wahrscheinlich" hin, ohne irgend welche Begründung dafür zu geben, legt also wohl kein Gewicht auf die Abweichungen seiner Ansichten von denen von Berzelius und Weber.

Welche Formeln man auch immer für den Bleikammerproceß wählen möge, so wird immerhin eine gewisse Schwierigkeit darin liegen, daß man eine gleichzeitige Oxydation des Stickoxyds und Reduction der höheren Oxyde zu Stickoxyd annehmen muß. Wenn aber auch beide Processe unbedingt zu gleicher Zeit stattfinden müssen, so kann dies doch in derselben Kammer unter verschiedenen Bedingungen geschehen; indem an einem bestimmten Punkte Salpetergase zu Stickoxyd reducirt werden, verschwindet die schweflige Säure an diesem Punkte, und kann der überall vorhandene Luftsauerstoff das Stickoxyd wieder oxydiren, worauf dann durch Strömung, Diffusion ꝛc. neue schweflige Säure dazu kommt und der Proceß von Neuem angeht. Es kommt jedenfalls auch das Gesetz der Massenwirkungen ins Spiel, welches ja sogar qualitativ umgekehrte Reactionen zwischen denselben Substanzen, bei veränderten relativen Quantitäten derselben, verursachen kann, wie z. B. die Reduction des Eisenoxyds mit Wasserbildung in einer Wasserstoff-Atmosphäre, und die Oxydation des Eisens in einer Wasserdampf-Atmosphäre. So mögen auch an verschiedenen Stellen der Kammer die quantitativen Bedingungen verschieden sein, um beide Reactionen, die Oxydation und die Reduction der Stickstoffverbindungen, eintreten zu lassen.

Es kann noch die Frage aufgeworfen werden, welches der Stickstoffoxyde denn eigentlich in der Kammeratmosphäre vorherrsche, oder ob sie sich etwa daselbst im Gleichgewicht befänden. Es ist wahrscheinlich, daß in der Kammeratmosphäre das höchste und das niedrigste hier in Betracht kommende Oxyd immer nur momentan an bestimmten Stellen vorhanden sind. Von der Salpetersäure gilt dies darum, weil sie sofort am Eingange der Kammer von schwefliger Säure, unter Beihülfe des Wasserdampfes und der Schwefelsäure, reducirt wird, und andererseits die niederen Stickstoffoxyde mit dem Kammer-Sauerstoff nicht wieder bis zu Salpetersäure, sondern nur bis zu Untersalpetersäure zusammentreten können. (In der Kammersäure kann Salpetersäure unter Umständen, aber nicht normal, vorkommen; vergl. a. f. S. und S. 338). Hinwiederum kann das Stickoxyd, NO, nur momentan bestehen bleiben, obwohl wir es fortwährend als entstehend betrachten, weil in der Kammer überall Sauerstoff verbreitet ist, welcher es sofort wieder oxydirt. Dagegen ist es wohl denkbar und sogar höchst wahrscheinlich, daß die salpetrige Säure und die Untersalpetersäure an vielen Stellen im Ueberschuß vorhanden seien, und daß die Gase, da auch gleichzeitig Sauerstoff immer im Ueberschuß vorhanden ist, diese beiden Stickstoffoxyde enthalten, wenn sie im Gleichgewicht stehen. Wenn man ihre Zusammensetzung in einem bestimmten Momente fixiren könnte, so würden höchst wahrscheinlich in einer normal gehenden Kammer die dann gerade vorhandenen Molecüle von N_2O_3 und N_2O_4 diejenigen von NO weit an Zahl übertreffen. Dafür spricht auch die gelbe bis dunkelrothe Farbe der Kammergase, wie sie durch die Fenster der Bleikammern erscheinen. Nur in „blassen Kammern" wird Stickoxyd, NO, vorherrschend sein. Ob freilich

von den beiden erwähnten Oxyden das N_2O_3 oder das N_2O_4 vorherrschend sei, ist eine Frage, deren bestimmte Lösung man jetzt kaum wagen dürfte, und worüber man nur so viel sagen kann, daß vermuthlich beide Körper vorhanden sind; nach Weber würde N_2O_3, nach Winkler N_2O_4 vorwiegen. Ich für meinen Theil glaube allerdings Grund zu der Ansicht zu haben, daß in einer normal arbeitenden Kammer, also wo weder zu wenig noch zu viel Sauerstoff vorhanden ist, die salpetrige Säure bei weitem vor der Untersalpetersäure vorwiegt. Ich schließe dieses daraus, daß nach Winkler's und meinen eigenen Versuchen bei Gegenwart von nicht zu verdünnter Schwefelsäure (die doch als feiner Regen überall in der Kammer vorhanden ist) sich das Stickoxyd selbst bei einem Ueberschusse von Sauerstoff nur bis zu N_2O_3 oxydirt; ferner daraus, daß die von mir analysirten Fabriknitrosen sämmtlich höchstens Spuren von höheren Stickstoffverbindungen als N_2O_3 (d. h. eigentlicher Nitrosulfonsäure) zeigten, während doch z. B. bei der Absorption von aus Bleinitrat entwickelter wirklicher Untersalpetersäure in Schwefelsäure ganz normal ein Gemenge von gleichen Theilen N_2O_3 und N_2O_5 gefunden wurde. Die abweichenden analytischen Resultate mehrerer Chemiker bezüglich ihrer Fabriknitrosen (Kolb, Winkler, Hurter) lassen sich wenigstens zum Theil mit Sicherheit auf ihre analytischen Methoden zurückführen, und müßte überhaupt dieser Gegenstand an der Hand der neueren, in dieser Hinsicht so verbesserten, Methoden noch einmal gründlich revidirt werden. In manchen Fällen, wenn nicht immer, werden Nitrosen, welche höhere Oxyde als N_2O_3 enthalten, auf unregelmäßige Arbeit zurückzuführen sein, wobei in der letzten Kammer fast gar keine Schwefelsäure gebildet wird; es fehlt mithin die oben erwähnte Bedingung und kann jetzt zunächst N_2O_4 und dann durch Berührung mit Wasser auch N_2O_5 entstehen.

Sollte freilich der freie Sauerstoff aufgebraucht sein, so wird sofort, bei Ueberschuß von schwefliger Säure, diese letztere das N_2O_3 und N_2O_4 zunächst zu NO reduciren, und die Kammer wird farblos werden. Dasselbe wird eintreten, wenn zu viel Luft eindringt, weil dann die Gase zu sehr verdünnt werden. Wenn es an schwefliger Säure fehlt (ein Fall, der bei normalem Betrieb nicht eintreten soll), so wird viel Salpetergas durch den überschüssigen Sauerstoff in N_2O_4 umgewandelt werden und dieses mit dem Wasser zu N_2O_3 und $NO_2.OH$ zerfallen.

Nun ist aber noch ein wichtiger Gegenstand zu berücksichtigen, welcher in allen obigen Betrachtungen keinen Ausdruck findet. Nach allen den gegebenen Formeln wird die Oxydation der schwefligen Säure durch die Stickstoffsäuren immer in der Art bewirkt, daß dieselben nicht weiter als bis zu Stickoxyd reducirt werden, und da das Stickoxyd seinerseits, so lange es überschüssige Luft vorfindet, sofort wieder N_2O_3 und N_2O_4 giebt, so dürfte ja bei richtigem Betriebe und gehörigem Sauerstoffüberschuß gar kein Verlust an Stickstoffoxyden stattfinden, und der einmal in die Kammer eingeführte Vorrath müßte ewig auslangen. Dem ist nun bekanntlich nicht so; selbst die Fabriken, welche mit den vollkommensten Gay-Lussac-Thürmen arbeiten, und zugleich ihre Röstgase von ganz richtiger Zusammensetzung halten, welche also sämmtliche Stickstoffverbindungen wieder im Gay-Lussac-Thurm auffangen und dem Systeme wiedergeben sollten — selbst diese müssen, wenn sie

recht günstig arbeiten, auf 100 Theile verbrannten Schwefel nahezu 3, häufiger nahe an 4 Theile Salpeter in das Kammersystem einführen.

Die Quellen dieses Salpeterverlustes können nun allerdings mehrfacher Art sein. Einmal wird oft die Absorption der Stickoxyde im Gay-Lussac-Thurm nicht ganz vollständig vor sich gehen. Dies kann nur sehr wenig ausmachen, wenn der Thurm hinreichende Größe hat und hinreichend mit starker und abgekühlter Säure gespeist wird. Bei Vernachlässigung auch nur einer dieser Bedingungen tritt freilich sofort ein ganz erheblicher Verlust an Stickstoffsäuren, also Mehrverbrauch an Salpeter, ein. Wenn eine erhebliche Menge arsenige Säure in der zur Absorption im Gay-Lussac-Thurm angewendeten Schwefelsäure vorkommt, so wird etwas Stickoxyd verloren gehen, weil die arsenige Säure sich (wenigstens theilweise) auf Kosten der salpetrigen Säure zu Arsensäure oxydiren wird; bei überschüssigem Sauerstoff, wie es ja stets der Fall ist oder sein soll, sollte freilich das Stickoxyd sofort wieder in salpetrige Säure übergehen und sich von Neuem in der Thurmsäure auflösen; aber wegen nicht hinreichender Berührung und Zeit wird wohl diese Reaction nie ganz vollständig sein. Viel größere Verluste durch Bildung von Stickoxyd werden durch in den Gay-Lussac-Thurm gelangende schweflige Säure entstehen; doch soll dies bei normalem Kammergange gar nicht in merklichem Maße vorkommen. Immerhin scheint es festzustehen, daß selbst bei großem Ueberschusse von Sauerstoff immer noch etwas Stickoxyd vorhanden ist, wenn auch in sehr kleiner Menge, was man entweder auf unzureichende Durchmischung der Gase oder auf eine Dissociationserscheinung zurückführen kann. Es braucht kaum daran erinnert zu werden, daß wegen der fast völligen Unlöslichkeit des Stickoxyds in Schwefelsäure (S. 27 u. 346) alles, was als solches bis in den Gay-Lussac-Thurm gelangt, der Wiedergewinnung entgeht. Zweitens können Stickstoffoxyde mit der dem System entnommenen fertigen Schwefelsäure mitgehen. Letztere Verlustquelle existirt für die mit Gloverthurm arbeitenden Fabriken, welche alle ihre Kammersäure durch den Thurm schicken, nur in verschwindend kleinem, und auch für alle übrigen in einem ganz unzureichenden Grade, um den Salpeterverlust zu erklären. Es muß also noch eine andere Ursache für den letzteren existiren, und dies deutet darauf hin, daß unter gewissen Umständen die Stickstoffverbindungen bis zu N_2O oder gar zu N reducirt werden, wo sie also durch atmosphärischen Sauerstoff nicht mehr oxydirt werden können, sondern mit den todten Gasen der Kammern in die Luft entweichen müssen. Schon Pelouze (Annales de chim. et de phys. LX, p. 162) hat die Ansicht ausgesprochen, daß bei Sauerstoffmangel in der Kammeratmosphäre durch feuchte schweflige Säure eine Reduction des Stickoxydgases zu Stickoxydulgas eintreten könnte, da nach ihm ein Gasgemisch von 2 Vol. NO und 1 Vol. SO_2 bei Gegenwart von Wasser sich in wenigen Stunden zu 1 Vol. N_2O verdichte. Weber (Pogg. Ann. CXXX, 329) konnte dies nicht ganz bestätigen; er fand, daß die Einwirkung der beiden Gase auf einander und die Bildung von Stickoxydul so langsam vor sich geht, daß man dadurch die Verluste in dem Kammerproceß nicht erklären kann, um so weniger als die Bedingungen daselbst anders als bei Pelouze's Versuchen sind, als nämlich eine vollständige Entziehung des Sauerstoffes der Kammerluft nie erfolgt. Nach Kuhlmann (vergl.

S. 395) geht die Reduction des Stickoxydes sogar bis zu Stickstoff; doch arbeitete er unter Umständen, wie sie in der Kammer nie vorkommen, nämlich bei Gegenwart von Platinschwamm, und braucht man daher keine Rücksicht auf sein Resultat zu nehmen. Die Erklärung von Pelouze für den Salpeterverlust in der Bleikammer ist bei einem normalen Gange der Kammer jedenfalls nicht begründet, und es ist eine andere Erklärung dafür zu suchen. Nach Weber wird nun allerdings auch die salpetrige Säure, aber nur bei Ueberschuß von Wasser, durch schweflige Säure leicht zu Stickoxydul reducirt. Dies wird erwiesen dadurch, daß eine verdünnte Lösung von reiner salpetriger Säure mit schwefliger Säure in wässeriger Lösung fast die doppelte Menge der Schwefelsäure erzeugt, welche sie nach der Gleichung:

$$N_2O_3 + SO_2 + H_2O = 2\,NO + SO_2(OH)_2$$

hätte liefern sollen; es muß also die Gleichung

$$N_2O_3 + 2\,SO_2 + 2\,H_2O = N_2O + 2\,SO_2(OH)_2$$

eingetreten sein, und durch Auffammeln des entwickelten Gases überzeugte sich Weber in der That, daß es nicht Stickoxyd, sondern Stickoxydul war.

Es ist aber mit Bestimmtheit zu bemerken, daß diese Reaction nur eintritt, wenn sehr viel Wasser zugegen ist. Schon wenn statt des Wassers verdünnte Schwefelsäure mit schwefliger Säure und salpetrigsauren Dämpfen zusammentritt, wird vorwiegend Stickoxyd erzeugt. Letzteres entsteht ebenso, abgesehen von der Schwefelsäure, wenn schweflige Säure, salpetrige Säure, und nur so viel Wasser zusammentreffen, wie beim normalen Gange in der Bleikammer vorhanden ist. Auf der anderen Seite kann unter denselben Umständen, wie die salpetrige Säure, selbst die Salpetersäure durch schweflige Säure bis zu Stickoxydul reducirt werden, jedoch schwieriger.

Dieses Verhalten der Stickstoffsäuren erklärt es, warum bei Störungen des Processes, wenn die Menge der gebildeten Schwefelsäure sinkt, und die des Wassers in der Kammerluft sich dadurch relativ vermehrt, die Kammern bleich werden und große Verluste an Salpeter stattfinden. Es erklärt ferner die Thatsache, daß eine neue Bleikammer sich leichter in normalen Betrieb setzen läßt, wenn sie nicht mit Wasser, sondern mit verdünnter Schwefelsäure beschickt wird; denn im ersteren Falle wird ein großer Theil der Salpetergase bei Berührung mit dem Wasser zu Stickoxydul reducirt und geht verloren, bis endlich am Boden der Kammer sich eine hinreichend starke Schwefelsäure angesammelt hat, um dieses zu verhüten. Aber auch bei normalem Betriebe sind die Bedingungen für die Bildung von Stickoxydul nicht völlig auszuschließen. Namentlich in der Nähe der Dampfausströmungsöffnungen, also in den sehr feuchten Theilen des Kammerraumes, findet wahrscheinlich die Bildung von Stickoxydul durch die Reaction von schwefliger Säure auf salpetrige Dämpfe bei Ueberschuß von Wasser statt. Aus allen Quellen zusammengenommen, und in Anbetracht dessen, daß ein absolut normaler Betrieb des Kammerprocesses auch bei größter Sorgfalt nicht immer erreicht werden kann, erklärt sich der Umstand, daß ein gewisser Verlust an Salpeter bei der Schwefelsäurefabrikation unvermeidlich ist, zugleich mit dem Umstande, daß seit Einführung eines rationelleren Betriebes dieser Verlust sehr viel geringer

geworden ist. Die Absorption der Salpetergase durch starke Schwefelsäure, das dadurch möglich gewordene Vorherrschen derselben in der letzten Kammer, und die Controle der Röstgase durch Analyse sind die hauptsächlichsten Fortschritte in dieser Hinsicht.

Folgende Schlußbetrachtungen zur Theorie des Bleikammerprocesses dürften vielleicht noch einiges Interesse darbieten.

Es steht aus der Erfahrung fest, daß die besprochenen Reactionen, bestehend in Reductionen und Oxydationen, nicht augenblicklich vor sich gehen, sondern eine gewisse Zeit beanspruchen, um mit einem Minimum von Stickstoffoxyden ein Maximum von Schwefelsäure zu erzeugen. Dies geht mit Evidenz daraus hervor, daß für eine bestimmte Menge zu verbrennenden Schwefels ein Minimum von Bleikammerraum vorhanden sein muß, um daraus das best mögliche Ausbringen an Schwefelsäure zu erzielen. Es ist darüber oben S. 272 ff. geredet worden. Das heißt in anderen Worten: Damit eine bestimmte Anzahl von Molecülen schwefliger Säure mit dem als Vorrath vorhandenen Capital von salpetriger Säure durch abwechselnde Reductionen und Oxydationen, aber nicht durch Reduction unter Stickoxyd herab, sich zu Schwefelsäure oxydiren kann, muß hinreichend Zeit dafür gewährt sein, daß die nöthige Anzahl von Umkehrungen der Reaction stattfinden kann.

Welches diese Zeit ist, das kann man nun aus dem Kammerraume berechnen, wobei aber eben die Unsicherheit in der auf rein empirischem Wege festgestellten Größe des Kammerraumes auch das Zeitresultat unsicher machen muß. Es sind solche Berechnungen von Schwarzenberg (S. 398) und Bode (Anmerkung zur Uebersetzung von H. A. Smith's Chemie ꝛc., S. 108) angestellt worden. Der erstere kommt zu dem Resultat, daß in je $5^3/_4$ Stunden ein dem gesammten Rauminhalt der Kammern gleiches Volum Gas eingeführt und aufgebraucht wird, daß also unter den von ihm als normal angesehenen Verhältnissen die Bildung der Schwefelsäure in dem Gasgemenge sich in $5^3/_4$ Stunden vollende, und daß die salpetrige Säure die Verbindung der schwefligen Säure mit einer Menge von Sauerstoff aus der Luft vermittelt, welche 28,8 mal so groß ist, als ihr eigener Sauerstoffgehalt; bei Annahme von Untersalpetersäure berechnet sich diese Zahl auf 21,9 mal den Sauerstoffgehalt derselben. Da nun aber beim normalen Kammerbetriebe diese Säuren nicht ihren ganzen Sauerstoffgehalt abgeben, sondern die salpetrige Säure nur ein Drittel, die Untersalpetersäure die Hälfte, so wird die Zahl der abwechselnden Reductionen und Oxydationen bei salpetriger Säure sich auf $28{,}8 \times 3 = 86{,}4$ und bei Untersalpetersäure auf $21{,}9 \times 2 = 43{,}8$ steigern.

Bode (a. a. O.), von anderen Prämissen ausgehend, kommt für normalen Kammerbetrieb auf 3,43 Stunden Zeit und, bei Annahme von Untersalpetersäure als des wirksamen Agens, auf 22,8 abwechselnde Reductionen und Regenerationen derselben.

Wir werden nun die Rechnung ausführen auf Grund der S. 274 nach vielfältigen Erfahrungen der größten Schwefelsäurefabriken festgestellten Thatsache, daß ein Kammerraum von 1,2 cbm per Kilogramm des in der Pyritbeschickung auf 24 Stunden enthaltenen Schwefels vollkommen ausreichend zum Maximal-

Ausbringen von Schwefelsäure und Minimalconsum von Salpeter ist, vorausgesetzt das Vorhandensein eines Gay-Lussac- und Gloverthurmes und die Verwendung reichhaltiger Erze, sage, mit 8 Volumprocent schwefliger Säure in den Röstgasen. Wenn das Erz 48 Proc. Schwefel enthält, wovon 4 Proc. in den Rückständen bleiben, 44 Proc. also wirklich als Gas entweichen, so werden von 1000 g Pyritschwefel nur $\frac{44}{48} = 917$ in Gestalt von schwefliger Säure in die Kammern gelangen. (Die kleine Menge von direct gebildeter Schwefelsäure, vergl. S. 220, können wir für diese Rechnung vernachlässigen.) Diese Menge entspricht $\frac{917 \times 64}{32}$ schwefliger Säure $= 1834$ g. Nun nimmt 1 g SO_2 bei 0^0 und 760 mm Barometerstand den Raum von 0,348 l ein, die 1834 g SO_2, also $= 638,2$ l; wenn sie zu 8 Volumprocenten in den Röstgasen vorhanden ist, so wird deren gesammtes Volumen für 1834 g SO_2, demnach:

$$7977,5 \text{ l bei } 0^0 \text{ und } 760 \text{ mm}$$

oder für die Kammertemperatur von 50^0:

$$\frac{(273 + 50)\ 7977,5}{273} = 9438,5 \text{ l}.$$

Dazu kommt noch die durch die Sättigung mit Wasserdampf verursachte Volumänderung, wonach das Volum V_1 wird

$$V_1 = \frac{V \times 760}{760 - e},$$

wo V das eben gefundene Volum bei der Versuchstemperatur, e die Spannkraft des Dampfes für dieselbe bedeutet; in diesem Falle, für 50^0, ist $e = 92$ mm, die Gleichung wird also

$$V_1 = \frac{9438,5 \times 760}{760 - 92} = 10738,4 \text{ l}.$$

Nun haben wir oben angenommen, daß für dieses Gasvolum ein Kammerraum von 1,2 cbm = 1200 l vorhanden sei; in 24 Stunden wird demnach das Kammersystem sich $\frac{10738,4}{1200} = 8,949$ mal füllen müssen, oder, in anderen Worten, das Gas wird $\frac{24}{8,949}$ Stunden

$$= 2,682 \text{ Stunden}$$

brauchen, ehe es den Weg vom Eingange des Kammersystemes bis zu dessen Ende zurücklegt und muß also während dieser Zeit seine sämmtliche schweflige Säure zu Schwefelsäure condensirt abgeben. Wenn wir ganz genau rechnen wollten, müßten wir auch noch das Volum der Salpetergase in Betracht ziehen, aber einmal ist dieses verhältnißmäßig so gering, daß es das Resultat nicht wesentlich ändern könnte, und zweitens wissen wir nicht, in welcher Gestalt (als N_2O_4, N_2O_3, $SO_2(NO_2)(OH)$ 2c.) die Salpetergase in der Kammerluft enthalten sind, können also auch ihr Volum nicht berechnen. Auch sollten wir ja die Ab-

weichung des äußeren Luftdruckes von 760 mm noch mit veranschlagen; aber aus leicht ersichtlichen Gründen stehen wir hiervon ab. Endlich müssen wir darauf hinweisen, daß die Wirkung in sehr ungleichförmiger Weise vertheilt ist, indem bei weitem die meiste Schwefelsäure schon in der ersten Hälfte des Kammerraumes gebildet wird.

Die Größe der Wirksamkeit, welche das Salpetergas in der Kammer ausübt, oder die Anzahl der Reductionen und Regenerationen, welche dasselbe erleidet, wird durch folgende Rechnung gefunden, wobei wir einen Verbrauch von 4 Theilen reinen Natronsalpeters auf 100 Theile verbrannten Schwefels annehmen, was in recht gut geleiteten Fabriken nicht einmal gebraucht wird. Die 100 Schwefel verbrennen zunächst zu 200 Theilen SO_2 und brauchen noch 50 Sauerstoff, um zusammen mit dem nöthigen, aber nicht hier in Anschlag kommenden Wasser Schwefelsäure bilden zu können. Die 4 Natronsalpeter geben dazu zunächst denjenigen Sauerstoff ab, welchen die Salpetersäure verliert, um in Untersalpetersäure überzugehen, also

$$\frac{4 \times 16}{2 \times 85} = 0{,}377 \text{ Sauerstoff},$$

welche von vornherein von den obigen 50 Theilen abzuziehen sind und sie auf 49,623 Theile Sauerstoff herabbringen, die durch Reduction und Regeneration der entstandenen Untersalpetersäure zu beschaffen sind.

Nun kann die Untersalpetersäure aus 4 Natronsalpeter noch $\frac{4 \times 16}{85} = 0{,}753$ Sauerstoff abgeben, um zu Stickoxyd, NO, reducirt zu werden, und sie wird daher

$$\frac{49{,}623}{0{,}753} = 65{,}9 \text{ mal}$$

regenerirt werden müssen, um ihre Rolle zu erfüllen.

Diese Berechnung ist angestellt unter der Annahme, daß in der Bleikammer die Untersalpetersäure das wesentliche Agens sei. Wenn man jedoch nach Berzelius und Weber (und dem Verfasser dieses) vielmehr die salpetrige Säure als solches annimmt, so erhält man zunächst durch Reduction der Salpetersäure aus 4 Theilen Natronsalpeter zu N_2O_3: $\frac{4 \times 16}{85} = 0{,}753$ Sauerstoff, welche, von 50 abgezogen, noch 49,247 Theile übrig lassen, die durch weitergehende Action der salpetrigen Säure geliefert werden müssen. Die salpetrige Säure aus 4 Theilen Natronsalpeters giebt aber bei Reduction zu Stickoxyd $\frac{4 \times 16}{2 \times 85} = 0{,}377$ Sauerstoff ab, und wird daher

$$\frac{49{,}247}{0{,}377} = 130{,}6 \text{ mal}$$

reducirt und wieder regenerirt werden müssen, um die Arbeit in der Bleikammer zu vollziehen.

Man kann dies auch so ausdrücken: daß die aus dem Salpeter entwickelten Gase unter den oben angenommenen, jetzt in allen gut geleiteten Fabriken min-

bestens erreichten Fällen, wenn die Untersalpetersäure-Theorie richtig ist, 65,9 mal, wenn die Salpetrigsäure-Theorie richtig ist, sogar 130,6 mal ausgenutzt werden, ehe sie als Stickoxydul, möglicherweise als Stickstoff, oder durch Entweichen von höheren Stickoxyden trotz des Gay-Lussac-Thurmes, oder durch Wegführung in der Kammersäure 2c. 2c. für den Fabrikationsproceß verloren gehen. Daß dieses Resultat viel günstiger als die oben angeführten von Schwarzenberg und Bode ist, rührt daher, daß der erstere einen Salpeterverbrauch von 6 Proc. auf den Schwefel, der letztere einen solchen von 4 Proc. auf die 66° Säure, also 12 Proc. auf den Schwefel annehmen — Zahlen, welche am besten den inzwischen geschehenen Fortschritt in der Schwefelsäurefabrikation beweisen.

Es kommt eben bei der neueren Schwefelsäurefabrikation stets die Wiedergewinnung eines großen Theiles der Stickstoffoxyde in Betracht, wodurch diese gezwungen werden, den Weg durch die Kammern mehr als einmal zu machen. Die absolute Menge der zu einer bestimmten Zeit im Kammersysteme vorhandenen Stickstoffoxyde ist dabei sogar noch größer, als bei dem früheren Verfahren ohne Salpetergasaufhalter, indem man bei dem neueren Verfahren die letzte Kammer viel reicher an Salpetergas halten kann und muß, als bei dem älteren. Zu der direct eingeführten Menge von Salpeter muß man nämlich noch diejenige hinzurechnen, welche durch die Gay-Lussac-Nitrose wiederum in den Kammerbetrieb zurückgeführt wird, und bei Anwendung des Gloverthurmes auch noch diejenige, welche durch völlige Denitrirung der Kammersäure erhalten wird. Eine allgemeine Angabe über die aus diesen Quellen stammende Menge Salpeter ist unmöglich zu machen, weil dieselbe in jedem einzelnen Kammersystem verschieden und selbst in demselben System zu verschiedenen Zeiten nicht dieselbe ist; doch kann man als sicher annehmen, daß die in einem System circulirende Menge Salpeter mindestens das Doppelte von der frisch zugeführten Menge beträgt. Für einen speciellen Fall, welcher freilich eben nur locale Gültigkeit besitzt, berechnet Hurter (Dingl. Journ. CCXXVII, 565) die circulirende Menge von Salpeter sogar auf beinahe das Vierfache von der neu hinzukommenden, nämlich für 100 Theile verbrannten Schwefel auf 19,61 Proc., gegenüber 5,04 Proc. frisch zugesetzten Natronsalpeter.

Zwölftes Capitel.

Reinigung der Schwefelsäure.

Die Schwefelsäure des Handels, wie sie in den Bleikammern gewonnen wird, enthält stets eine Anzahl von Verunreinigungen, welche zum Theil von dem angewendeten Rohmateriale, besonders bei Kies, zum Theil von dem Salpeter, dem Wasser, den Bleikammern 2c. stammen, von absichtlichen Verfälschungen gar nicht zu reden. Da sie, wenn überhaupt auf fabrikmäßigem Wege, in dem Sta-

dium gereinigt werden muß, auf dem wir jetzt angekommen sind, nämlich als Kammersäure, vor ihrer weiteren Concentration, so werden wir diesen Gegenstand jetzt behandeln, obwohl in der großen Mehrzahl der Fabriken eine Reinigung der Kammersäure nie stattfindet und nie stattzufinden braucht. Wir werden des Zusammenhanges wegen dann auch die Darstellung ganz reiner, destillirter Schwefelsäure beschreiben, obwohl diese schon die fabrikmäßige, erst später zu beschreibende, Concentration der Säure voraussetzt.

Die wesentlichen Verunreinigungen der Kammersäure können sein: Arsensäure, arsenige Säure, Antimonoxyd, Selen, Thallium, Eisen, Blei, Kupfer, Kalk, Thonerde, Alkalien; schweflige Säure, Salpetersäure, salpetrige Säure, organische Substanzen.

Nach Kuhlemann (Wagner's Jahresb. f. 1872, 253) enthielt z. B. die Schwefelsäure zweier Harzer Hütten auf 100 g SO_3:

	a	b
Arsen . . .	0,0088 g	0,0174 g
Antimon .	0,0394 „	Spur
Kupfer . .	0,0013 „	„
Eisen . . .	0,0081 „	nicht bestimmt
Zink	0,0087 „	„
Blei	Spur „	0,0231

Nach Bräuning (Preuß. Zeitschr. f. Berg= rc. Wesen 1877, 142) enthält die 50grädige Säure zu Oker im Harz im Durchschnitt 0,05 Procent Arsen und 0,008 Procent Antimon.

Selen ist in der Schwefelsäure von Kuhlmann, Scheurer-Kestner, Lamy und Anderen gefunden worden (Wagner's Jahresb. f. 1872, S. 266); sein Vorkommen im Flugstaub und Kammerschlamm sind allbekannt.

Die meisten dieser Substanzen kommen theils in zu geringer Menge in der Schwefelsäure vor, als daß sie schädlich wirken könnten, theils sind sie für die allermeisten Verwendungen der Schwefelsäure ohne allen Einfluß; das Blei z. B. fällt schon bei der Verdünnung der Schwefelsäure fast ganz heraus, das Eisen bei ihrer Concentration in der Platinblase in Form von rosafarbenen Krystallen von wasserfreiem Ferrisulfat. Von wesentlicher Wichtigkeit ist nur in manchen Fällen die Entfernung des Arsens, besonders bei gewissen daran sehr reichen Kiesen und diejenige der Stickstoffverbindungen; letzteres, wenn die Schwefelsäure in Platingefäßen concentrirt werden soll.

Reinigung der Schwefelsäure von Arsen.

Das Arsen findet sich nur selten, und immer nur spurenweise in solcher Schwefelsäure, welche aus Rohschwefel dargestellt ist, und es wird in der That noch heutzutage die meiste Säure aus Rohschwefel speciell für solche Zwecke fabricirt, welche arsenfreie Säure beanspruchen. Dagegen enthalten wohl fast alle Pyrite Arsen, und die aus ihnen gewonnene Säure ist daher auch stets arsenhaltig, aber in sehr verschiedenem Grade, je nach dem Arsengehalte des Pyrites selbst und nach der Art der Fabrikation.

Der Arsengehalt der Pyrite selbst wird ungemein verschieden angegeben; während die meisten Analysen der gangbaren Erze davon nur „Spuren“ bis zu Bruchtheilen eines Procentes anführen, will H. A. Smith gerade in den am

meisten gebrauchten Sorten größere Mengen davon aufgefunden haben, nämlich im westphälischen Erze 1,878, im belgischen 0,943, im spanischen 1,651, im portugiesischen 1,745, im norwegischen 1,649 bis 1,708 Proc. arsenige Säure. Diesen Untersuchungen ist nicht ganz zu trauen, da sie von sämmtlichen übrigen so abweichende Resultate ergeben haben. Uebrigens darf man nicht außer Acht lassen, daß, obwohl Smith stets von „Arsengehalt“ spricht, er damit nicht metallisches Arsen, sondern arsenige Säure, As_2O_3, meint, welche im englischen gewöhnlichen Leben auch als „Arsenik“ bezeichnet wird; dies ist von manchen übersehen worden, welche Smith's Werk benutzt haben, und er selbst hat sich auch der Verwechselung schuldig gemacht, die Zahlen in Richardson und Watt's Chemical Technology, welche sich auf As beziehen, als As_2O_3 zu verstehen.

(Längere Zeit nach Niederschreiben des Obigen erschienen die Untersuchungen von Hjelt in Dingl. Journ., Bd. CCXXVI, S. 174. Hjelt hat ebenfalls die Verwechselung des englischen Wortes „Arsenic“, worunter Smith arsenige Säure versteht, mit metallischem Arsen bemerkt. Er selbst findet in westphälischem Kies (von Meggen) nur 0,30, in norwegischem nur Spuren, in spanischem durchschnittlich 0,91 Proc. As.)

Smith hat sich übrigens der Aufgabe unterzogen, das Arsen durch die ganze Fabrikation hindurch zu verfolgen, und folgende Resultate gefunden. Ein Theil desselben bleibt noch in den Abbränden; ein viel bedeutenderer findet sich in dem Absatz, welcher sich in den Leitungsröhren von den Kiesöfen nach den Kammern zu erzeugt, neben sublimirtem Schwefel; ziemlich viel findet sich in der Schwefelsäure selbst und in dem Bleikammerschlamm. Dieses zeigt sich dann in einem bedeutenden Arsengehalt der Salzsäure, in einem, allerdings nur unbedeutenden, des Natriumsulfates, und namentlich als Absatz in den das salzsaure Gas nach den Condensationsthürmen führenden Leitungen; auch in der Kokesfüllung der Thürme selbst, und noch in den aus ihnen abziehenden Gasen; auch weiterhin in dem Sodarückstand, und dem unraffinirten Regenerirungsschwefel (nach Mond's Verfahren), dagegen gar nicht in dem letzteren nach dem Raffiniren und in der Soda selbst. Smith's Durchschnittsresultate waren folgende (S. 12):

		Proc. arsenige Säure, As_2O_3
1.	Schwefelkies (harter norwegischer)	1,649
2.	Abbrände davon	0,465
3.	Schwefelsäure	1,051
4.	Absatz in der Gasleitung (Flugstaub)	46,360
5.	Kammerschlamm	1,857
6.	Salzsäure	0,691
7.	Kokesfüllung der Condensationsthürme	2,886
8.	Glaubersalz	0,029
9.	Sodarückstände	0,442
10.	Soda	—
11.	Regenerirter Schwefel, ungereinigt	0,700
	„ „ gereinigt	—

Selbst die Gase im Canal von den Condensationsthürmen nach dem Schornstein enthielten an arseniger Säure in 100 cbm 0,036 g, per Stunde 0,325, täglich 7,794 g, und die im Fabrikschornstein enthaltenen noch per 100 cbm 0,0197 g, eine gar nicht zu vernachlässigende Menge (wenn man Smith Glauben schenken darf).

Hjelt (a. a. O.) fand, bei Anwendung von spanischem Kies mit 0,91 Proc. Arsen (As), in den Abbränden 0,19 Proc., in dem Sulfat gar nichts, in der Salzsäure: a) Pfannensäure von 23° B.: 0,066 Proc., b) Herdsäure von 20° B.: 0,014 As. Letztere enthält weniger, weil das Chlorarsen meist schon in der Pfanne fortgeht.

Smith stellt auf S. 13 eine Berechnung auf, bei der er (und die ihn Benutzenden) merkwürdiger Weise übersehen haben, daß sie die Unrichtigkeit seiner Analysen klar demonstrirt. Es sollen nämlich in den 100 Theilen Schwefelkies . . . . = 1,649
arsenige Säure enthalten gewesen sein; diese lieferten:
140,875 Thle. Schwefelsäure, à 1,051 Proc. . . . . = 1,481
Nun aber enthalten die Abbrände, nach ihm, 0,465 Proc., und da man 75 Proc. derselben vom Schwefelkies erhält, so käme dies auf = 0,349
zusammen also auf . . . . = 1,830
während im Schwefelkies selbst nur . . . . = 1,649
enthalten gewesen sein sollen; dabei ist aber noch gar keine Rücksicht darauf genommen, daß nach allen übrigen Erfahrungen ein sehr großer Theil des Arsens sich gar nicht in den Abbränden und der Säure, sondern im Flugstaub vorfindet, der ja auch nach Smith über 46 Proc. arsenige Säure enthalten soll. Man kann also den Bestimmungen von Smith überhaupt gar kein Vertrauen schenken.

Natürlich wird selbst bei gleichem Rohmaterial der Arsengehalt der Schwefelsäure sehr verschieden sein, je nachdem z. B. der Gascanal von den Pyritöfen zu den Kammern mehr oder weniger Gelegenheit zur Absetzung von arsenreichem Flugstaub bietet. Bei Anwendung eines Gloverthurms hält die Schwefelsäure weniger Arsen, weil ein großer Theil desselben sich unten in dem Thurme als Schlamm absetzt.

Filhol und Lacassin fanden in drei Sorten „reiner“ käuflicher Schwefelsäure per Kilogramm: 1,2870 g — 0,5691 g — Spuren von arseniger Säure (Wagner's Jahresb. f. 1862, S. 212). Anderweitige Bestimmungen des Arsengehaltes käuflicher Schwefelsäure, nach Schnedermann, Kerl, Filhol ꝛc. siehe unten; Kuhlemann's und Bräuning's Angaben sind schon oben angeführt worden. In der neuesten Arbeit über diesen Gegenstand, der von Hjelt (s. o.), finden sich folgende Angaben: Bei Anwendung von spanischen Kiesen mit 0,91 Proc. Gehalt an As hält (stets berechnet auf reines SO_4H_2):

Kammersäure	0,202	Proc. As, davon	0,040	Proc. als As_2O_5
Gloverthurmsäure	0,331	„ „ „	0,041	„ „ „
Gay-Lussac-Thurmsäure . .	0,341	„ „ „	0,132	„ „ „
Säure der letzten Kammer .	0,019	„ „.		

Der höhere Gehalt der Gloverthurmsäure stammt von dem Arsengehalt der Gase; der Zuwachs an Arsensäure im Gay-Lussac-Thurm stammt natürlich von der oxydirenden Wirkung der Nitrose her.

Nach Davis (Chemical News XXXVII, 155) soll zwar im Gloverthurm sämmtliche Arsensäure durch die Röstgase zu arseniger Säure reducirt und im Gay-Lussac-Thurm wiederum alles zu Arsensäure oxydirt werden. Seine Bestimmungen sind aber jedenfalls ganz unzuverlässig; sowohl Hjelt beweist dies, als auch viele eigene Analysen, in welchen ich stets beide Oxydationsstufen des Arsens neben einander nachgewiesen habe.

Ein Arsengehalt der Schwefelsäure ist nun freilich für die meisten Verwendungen derselben unschädlich, z. B. gänzlich unschädlich für Superphosphat, und für Sulfat, das in der Soda- oder Glasindustrie verwendet werden soll. Im letzteren Falle geht allerdings das Arsen größtentheils in die Salzsäure über, und muß auch dort verfolgt werden. Bei derjenigen Salzsäure, welche zur Chlorentwickelung benutzt wird, schadet das Arsen nicht; denn obwohl es jedenfalls wenigstens zum Theil mit in den Chlorkalk gelangt, so wird es bei dessen Benutzung dann als unlösliches und unschädliches Calciumarseniat auftreten. Um so schädlicher ist ein Arsengehalt in solcher Schwefelsäure oder Salzsäure, welche in den Nahrungsgewerben in irgend welcher Weise verwendet wird, also z. B. bei der Fabrikation von Stärkezucker, für die Gährung von Melasse, für Preßhefe zum Auswaschen der Wiederbelebungs-Knochenkohle der Zuckerfabriken 2c. A. W. Hofmann hat über einen Vergiftungsfall berichtet, wobei Brod dadurch arsenhaltig wurde, daß man dessen Aufgehen durch Soda und arsenhaltige Salzsäure beförderte. Von medicinischem Gebrauche zu sprechen ist gar nicht erst nöthig, da man dabei nie rohe Schwefelsäure und Salzsäure oder Präparate daraus anwenden sollte.

Aber auch für manche rein technische Zwecke ist ein Arsengehalt der Schwefel- (resp. Salz-)säure unstatthaft; einmal schon zur Bereitung mancher Farben, zum Verzinnen von Eisenblech 2c. (die mit arsenhaltiger Schwefelsäure gereinigten Eisenbleche bekleiden sich hier und da mit Flecken von reducirtem Arsen und nehmen an diesen Stellen kein Zinn an; nach Gossage, in Hofmann's Report by the Juries 1862, p. 12); dann aber namentlich auch wieder zur Darstellung von Präparaten, welche ihrerseits als Genuß- oder Arzneimittel dienen, und in welche ein Theil des Arsens übergehen könnte. Dazu gehören Weinsäure, Citronensäure, Phosphorsäure, Schwefelmilch, Goldschwefel 2c.

Selbst in Döbereiner'schen Zündmaschinen darf man keine arsenhaltige Säure anwenden, weil der dabei sich entwickelnde Arsenwasserstoff den Platinschwamm bald unbrauchbar macht.

Man hat auch bemerkt, daß das mit stark arsenhaltiger Schwefelsäure aus Gaswasser gewonnene Ammoniumsulfat gelb wird, indem sich dabei jedenfalls Schwefelarsen bildet.

Daß man in neuester Zeit gefunden haben will, daß arsenhaltige Schwefelsäure für den Deacon'schen Chlorproceß sehr störend wirkt, wird bei der Beschreibung dieses Processes erwähnt werden.

Eine Reinigung der Schwefelsäure von Arsen geschieht nun zwar wohl nie, wenn dieselbe für Soda- oder Düngerfabrikation &c. gebraucht wird, und für die meisten Fälle, wo es darauf ankommt, sie arsenfrei zu haben, nehmen die Consumenten die aus Rohschwefel erzeugte Säure.

Auch bei Verwendung von Schwefelkies setzt sich ein großer Theil des Arsens schon in den Verbindungsröhren zwischen den Kiesbrennern und dem Kammersystem ab, und noch mehr davon, wenn man, wie dies ohnehin namentlich bei Abwesenheit des Glover-Thurmes geschieht, lange Kühlkanäle oder besondere Flugstaubkammern anbringt. Auch hat man zu diesem Zwecke manchmal eine besondere kleine Vorkammer, deren Säure dann natürlich nicht in die Hauptkammer laufen darf. Zugleich mit arseniger Säure findet sich in allen diesen Apparaten Selen und Thallium, wenn solche in dem Pyrit enthalten sind, und sie werden gerade auf diesem Wege allein gewonnen. Auf diese oberflächliche Reinigung der Schwefelsäure von Arsen beschränken sich die meisten Fabriken. In Freiberg hat man z. B. nach Bode (Dingl. Journ. CCXIII, S. 26) durch Vergrößerung der Flugstaubkammern &c. den Gehalt der Kammersäure an arseniger Säure, früher $1/4$ bis $1/2$ Proc. betragend, auf 0,05 Proc. herabgedrückt; das Uebrige wird in den Sammelräumen gewonnen und verkauft.

Es ist aber in manchen Fällen für die Producenten von Wichtigkeit, ihre Säure, welche sonst zu stark arsenhaltig wäre, marktfähiger zu machen, und sind daher eine Menge von Reinigungsmethoden vorgeschlagen worden. Absolut arsenfrei bekommt man dabei freilich die Säure nicht, aber doch hinreichend für alle praktischen Zwecke. Bloxam (Pharm. Journ. [2] III, 606; Chem. Centralbl. 1862, 592; Wagner's Jahresb. f. 1862, S. 205) fand bei Anwendung des von ihm angegebenen electrolytischen Verfahrens zur Auffindung von Arsen nicht nur, daß alle als chemisch rein verkauften Sorten Spuren davon enthalten, sondern auch, daß man überhaupt auf keinem Wege absolut arsenfreie Säure erhalten könne, außer wenn sie aus reinem Schwefligsäure- und Stickoxydgas in Glasapparaten, mit Vermeidung aller Kautschuk- und Korkverbindungen, bei niedriger Temperatur dargestellt war; auch die Gase mußten in der Kälte oder bei sehr mäßiger Wärme entwickelt werden.

Folgende Methoden sind nun zur Abscheidung des Arsens aus der Schwefelsäure angewendet worden.

1) Destillation der Schwefelsäure (Bussy und Buignet Dingl. Journ. CLXII, 454; Wagner's Jahresb. f. 1864, S. 159) soll zum Ziele führen, und zwar viel vollständiger als Fällung mit Schwefelwasserstoff, wenn das Arsen in Form von Arsensäure vorhanden ist, welche dann vollständig im Destillationsrückstande bleibt; wenn aber arsenige Säure vorhanden ist, so geht diese mit über. Da nun die käufliche Säure auch letztere zu enthalten pflegt, so soll man sie mit Salpetersäure behandeln, um alles Arsen in Arsensäure überzuführen, dann die Säure mit etwas Ammoniumsulfat mischen, zur Zerstörung der salpetrigen Säure, und destilliren. Dabei soll das Arsen vollständiger als durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelbarium entfernt werden, und es wird zugleich die in diesem Falle nothwendige Verdünnung der Schwefelsäure vermieden. Freilich ist die Destillation der Schwefelsäure eine in der Groß-Industrie bisher noch gar nicht eingeführte

Operation, und das Verfahren auf die Reinigung der Kammersäure deshalb gar nicht anwendbar.

Nach Blondlot (Compt. rend. LVIII, 76; Dingl. Journ. CLXXII, 457) ist die Anwendung von schwefelsaurem Ammoniak bedenklich, weil bei Ueberschuß davon wieder Arsensäure reducirt werden kann, und er empfiehlt deshalb die Säure mit etwas Braunstein oder Kaliummanganat zu erhitzen. Freilich behaupten, im Widerspruche mit Blondlot, Bussy und Buignet (Compt. rend. LVIII, 981), daß nach directen Versuchen Ammoniumsulfat im Ueberschuß nicht reducirend auf Arsensäure einwirke. Nach Lyte (Chem. News IX, 172; Chem. Centralbl. 1864, 688; er wird manchmal als „Maxwell" citirt, was nur sein Vorname ist!) ist zwar die Angabe von Bussy und Buignet richtig, daß Arsen nur dann mit überdestillirt, wenn es als arsenige Säure vorhanden ist; aber um von Anfang an ein völlig reines, von Stickstoffverbindungen freies, Product zu erhalten, setzt er der Schwefelsäure, zur Zerstörung des letzteren, $^1/_4$ bis $^1/_2$ Proc. Oxalsäure zu, erhitzt in einer Porzellanschale unter Umrühren auf 110°, läßt auf 100° abkühlen, und setzt dann Kaliumbichromat in Pulver oder schwefelsaurer Lösung zu, bis das Grün in gelbgrün übergegangen ist, und die Gegenwart freier Chromsäure anzeigt. Es ist dann alles Arsen in Arsensäure übergegangen und beim Destilliren erfolgt dann von Anfang an ein völlig reines Product. Uebermangansaures Kalium ist ebenso anwendbar, aber theurer.

2) Entfernung des Arsens als Arsenchlorür, welches schon bei 125° siedet, also beim Erhitzen sich vollständig verflüchtigt, lange ehe die Schwefelsäure zum Sieden gekommen ist; man kann dieses Verfahren auch ohne Verdünnung derselben anwenden. Zu diesem Zwecke haben Otto und Löwe Erhitzen der Säure mit Kochsalz vorgeschlagen (Dingl. Journ. CXXXII, 205); Graeger Erhitzen mit Chlorbaryum (Ebend. CLV, 236; Wagner's Jahresb. f. 1860, 174), wobei die Einwirkung nicht so stürmisch sein soll; Buchner empfahl 1845 einen Strom salzsaures Gas in siedende Schwefelsäure einzuleiten, und das salzsaure Gas nachher durch Erhitzen in freier Luft zu verjagen. Bussy und Buignet haben freilich bewiesen, daß man dadurch keine arsenfreie Säure erhält; Buchner führt dies aber (Chem. Centralbl. 1864, 600; Wagner's Jahresb. f. 1864, 161) darauf zurück, daß eben das Arsen auch als Arsensäure vorhanden sein könne, und behauptet, daß man völlig arsenfreie Säure bekomme, wenn man die Arsensäure in der Schwefelsäure durch Erhitzen mit Kohle reducire, was durch die sich dabei entwickelnde schweflige Säure geschieht; dies kann sogar gleichzeitig mit dem Einleiten des salzsauren Gases stattfinden. Wenn Buchner's Angabe richtig ist, so erspart sie die höchst lästige Destillation. Nach Schwarz (Breslauer Gewerbebl. 1865, Nr. 7; Wagner's Jahresb. f. 1865, S. 232) erhitzt man die Säure längere Zeit mit 1 Proc. Kochsalz und $^1/_4$ Proc. Kohlenstaub unter einem gut ziehenden Schornstein, was auf dasselbe herauskommt und bequemer scheint, aber in der größeren Praxis bedeutende Mißstände mit sich führt; bei verdünnter Säure gelingt der Proceß nicht vollständig, und beim Einbringen des Kochsalzes in concentrirte Säure findet leicht Bruch der Glasretorten statt. (H. A. Smith, in Bode's Uebersetzung, S. 21; ihm ist der schon beinahe 10 Jahre früher angegebene Zusatz von Kohle ganz unbekannt, und er findet da-

her natürlich immer einen Rückhalt von Arsen in der Schwefelsäure am Ende der Operation.) Nach Tod (Liebig Jahresb. 1856, 292) genügt beim Einleiten von Salzsäure schon Erhitzen auf 130 bis 140°; bei Anwendung von Kochsalz muß aber auf 180 bis 190° erwärmt werden, um das Arsenchlorür auszutreiben.

3) Fällung des Arsens als Schwefelarsen. Dieses ist die einzige im fabrikmäßigen Maßstabe ausführbare Operation, bei welcher man zugleich den Vortheil hat, daß neben dem Arsen noch verschiedene andere Verunreinigungen gefällt (Blei, Antimon, Selen) und andere zerstört werden (schweflige Säure, salpetrige Säure, Salpetersäure). Unter allen Umständen muß die Fällung bei nicht zu großer Concentration der Säure vorgenommen werden; durch zu concentrirte Schwefelsäure wird der Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel zerlegt (z. B. nach der Gleichung $3\,H_2S + SO_4H_2 = 4\,H_2O + 4\,S$); man muß also die Säure nur im Zustande von Kammersäure anwenden, wo möglich nicht über 50° B. Wenn das Arsen als Arsensäure vorhanden ist, so erfolgt seine Fällung viel langsamer als wenn es als arsenige Säure existirt.

Es scheint das einfachste für den Großbetrieb zu sein, den Schwefelwasserstoff sich in der Flüssigkeit selbst erzeugen zu lassen, und wollen wir zuerst die darauf hinzielenden Methoden und Vorschläge betrachten.

a) Fällung mit Schwefelbarium nach dem Vorschlage von Dupasquier 1845. Dieses Verfahren wird in Chessy factisch ausgeführt (Hofmann, Report by the Juries 1862, p. 12), und ist auch in den meisten anderen französischen Fabriken, welche überhaupt eine Reinigung der Säure vornehmen, in Gebrauch. Dabei bilden sich Bariumsulfat und Schwefelwasserstoff, welcher im statu nascendi gerade sehr energisch wirkt; auch hat das Verfahren den großen Vortheil, nichts Lösliches in der Säure zurückzulassen. Man hat dagegen eingewendet, daß das Schwefelbarium rein sein und kein Bariumhyposulfit enthalten müsse, weil sonst die bekannte Umsetzung zwischen Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure, mit Ausscheidung von Wasser und Schwefel, vor sich geht; indessen ist dies unbegründet, weil auch das Bariumhyposulfit das Arsen als Schwefelarsen niederschlägt (s. u.) und erst bei einem Ueberschusse davon, den man ohnehin vermeiden soll, die obige Reaction eintreten würde.

b) Schwefeleisen kann man nur in solchen Fällen anwenden, wo der Eisengehalt gar nichts schadet, also z. B. für Säure zum Verzinnen von Eisenblech, zum Verzinken (Galvanisiren) desselben 2c. Seine Anwendung ist daher sehr beschränkt.

c) Schwefelnatrium ist viel allgemeinerer Anwendung fähig, obwohl es ebenfalls der Säure einen fremden Bestandtheil, Natriumsulfat, zuführt, da dieses für die meisten Verwendungen der Säure unschädlich ist. Man kann es leicht durch Reduction von Sulfat mit Kohle darstellen, und der zu reinigenden Schwefelsäure so lange zusetzen, bis keine weitere Fällung mehr erfolgt. Das Filtriren des Niederschlages erfolgt ganz wie unten ausführlicher beschrieben. (H. A. Smith in Bode's Uebersetzung, S. 20.)

d) Natriumhyposulfit oder Bariumhyposulfit werden sehr empfohlen; das letztere ist zwar natürlich kostspieliger, läßt aber wiederum keinen lös-

lichen Körper in der Säure. Die dabei ins Spiel kommende Reaction ist folgende:

$$As_2O_3 + 3\,S_2O_3Na_2 = As_2S_3 + 3\,SO_4Na_2.$$

Nach W. Thorn (Dingl. Journ. CCXVII, S. 495) wird das Natriumhyposulfit in mehreren Fabriken factisch angewendet, indem man Kammersäure von 50° B., auf 70 bis 80° erwärmt, mit der erforderlichen Menge des Reagenses in Lösung oder als Pulver gut durchrührt. Das Schwefelarsen scheidet sich in Flocken aus, welche sich bald zusammenballen und auf den Boden des Reservoirs sinken; man zieht die klare Säure ab und reinigt neue Quantitäten in demselben Reservoir, bis man endlich zu viel Schwefelarsen am Boden hat, worauf man es entfernt und auswäscht. Die Ausführung ist äußerst einfach, und wenn ein Ueberschuß an dem Reagens vermieden wird, so tritt nur wenig schweflige Säure auf. Der durchschnittliche Arsengehalt der Kammersäure von 50° B., betrug in einer Fabrik vor dem Reinigen 0,098 Proc., nach dem Reinigen 0,004 Proc. Die gereinigte Säure enthält 0,3 bis 0,4 Proc. Natriumsulfat, was für die meisten Fälle ganz unschädlich ist. Sollte dies doch der Fall sein, so kann man eben Bariumhyposulfit anwenden, erhalten durch Fällen von Natriumhyposulfit mit Chlorbarium, wo dann kein löslicher Körper mehr in der Schwefelsäure bleiben kann.

e) Fällung mit Schwefelwasserstoffgas. Dies ist die am meisten im Großbetrieb übliche Methode. Es sei zuerst folgende Beschreibung nach Schwarzenberg S. 434 gegeben:

„Auf den deutschen Hüttenwerken gebraucht man Schwefelwasserstoffgas zur Reinigung der Schwefelsäure, welche aus arsenhaltigen Erzen als Nebenproduct gewonnen wird. In der Okerhütte am Harz, deren ungereinigte Schwefelsäure nach Schnedermann in 10 000 Thln. 11 bis 14 Thle. arsenige Säure und 2 bis 5 Thle. schwefelsaures Bleioxyd mit einer geringen Menge von Antimon, Kupfer, Eisen, Kalk und Kali enthält, verfährt man auf folgende Weise:

Die Ausfällung des Arsens nebst dem Blei, Antimon und Kupfer wird in einer aus Bleitafeln angefertigten Pfanne von 2,5 m Länge, 1,1 m Breite und 0,5 m Höhe ausgeführt, in welcher man die bis auf 46° B. verdünnte Säure bis zu 75° C. erhitzt. Die Verdünnung bis auf jenen Grad hält man für nöthig, weil sich stärkere Schwefelsäure viel leichter mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Auf dem Boden der Pfanne ruht in horizontaler Lage eine mit vielen kleinen Löchern versehene Bleitafel, deren Ränder nach unten etwa 0,05 m breit rahmenförmig umgebogen sind, so daß die Tafel 0,05 m hoch über dem Boden der Pfanne schwebt. Die obere Fläche der Tafel ist 1,1 m lang und 0,3 m breit. Unter derselben (innerhalb des Rahmens) mündet das bleierne Gasleitungsrohr, von welchem Schwefelwasserstoffgas zugeführt wird, das vertheilt durch die Löcher der Tafel in die darüber befindliche Säure gelangt. Die Pfanne hat einen Bleideckel mit Wasserverschluß, an dem sich eine Röhre befindet, durch die das überschüssige Schwefelwasserstoffgas entweicht. Dasselbe wird verbrannt. Die Pfanne faßt ungefähr 2000 kg Schwefelsäure, deren Reinigung in 6 Stunden vollzogen wird. Die Vollendung der Fällung des Arsens giebt sich dadurch zu

erkennen, daß die Säure anfängt milchicht zu werden. Die auf solche Weise gereinigte Säure enthält nach Schnedermann nur noch 0,3 Thle. Arsen in 10 000 Thln. Man läßt sie abklären und zieht sie dann mittelst eines Hebers in die Concentrationspfanne über. Der braungelbe Bodensatz wird auf ein Filter von Asbest gethan, um die daran haftende Säure ablaufen zu lassen.

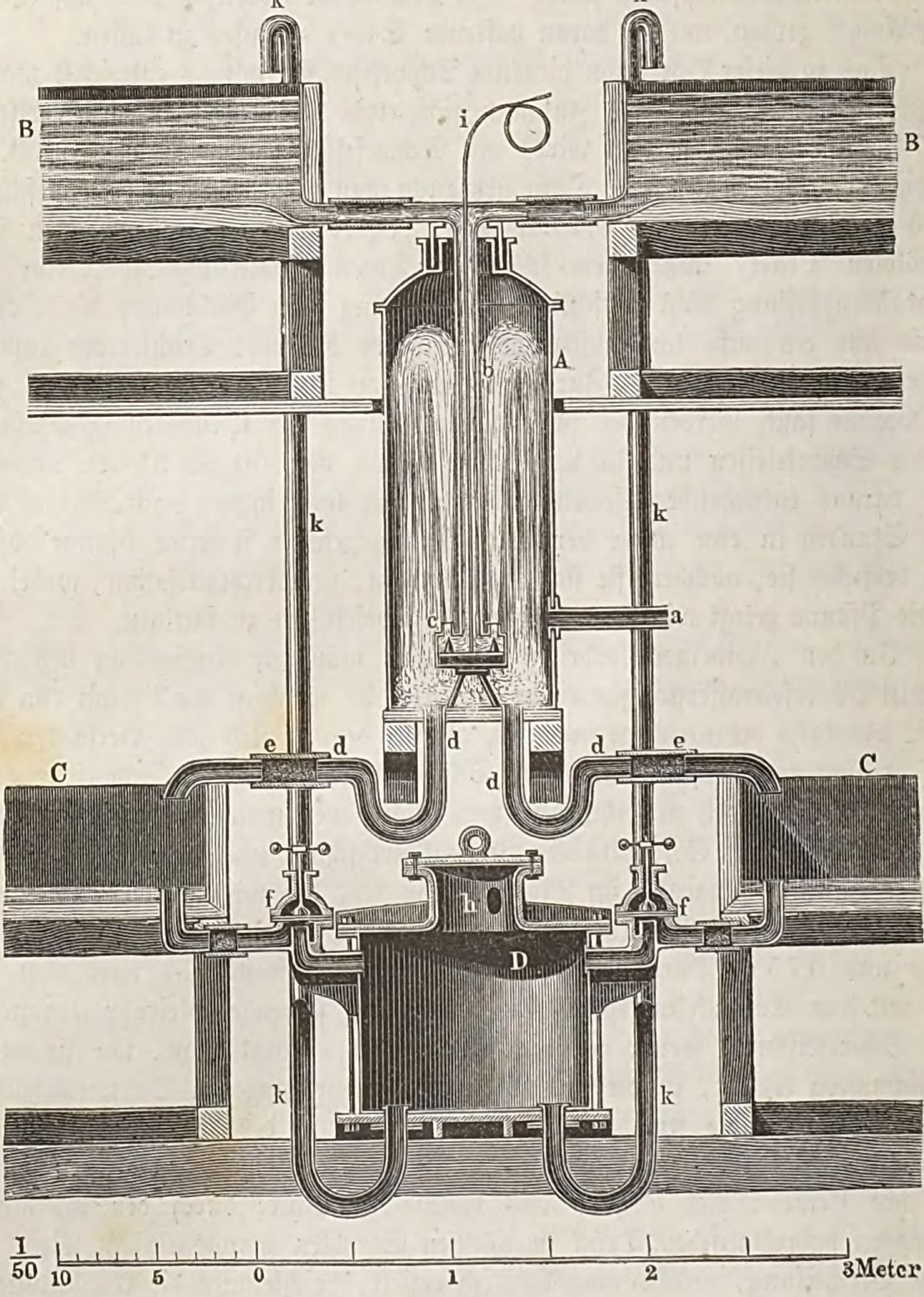
Das zu dieser Operation dienende Schwefelwasserstoffgas entwickelt man aus Schwefeleisen (welches durch Zusammenschmelzen von 280 Thln. altem Eisen mit 115 Thln. Schwefel bereitet wird) mit Schwefelsäure von 50 bis 52° B., wie sie die Bleikammern liefern. Dazu gebraucht man vier cylindrische Bleigefäße von 0,35 m Durchmesser und 0,45 m Höhe. Jedes dieser Gefäße hat in seinem gewölbten Deckel, außer dem schon erwähnten Gasleitungsrohr, eine durch Schraubenpressung dicht verschließbare Oeffnung zum Einschütten des Schwefeleisens und ein auf- und absteigend gebogenes bleiernes Trichterrohr zum Eingießen der Schwefelsäure. Zur Reinigung von 2000 kg Schwefelsäure, welche die Pfanne faßt, werden bei zweimaliger Füllung der Entwickelungsgefäße etwa 46 kg Schwefeleisen und 50 kg Schwefelsäure von 50 bis 52° B. verbraucht. Die daraus entstehende Eisenvitriollösung läßt man immer nach Verlauf von je drei Stunden in eine unter den Entwickelungsgefäßen stehende Pfanne abfließen und versiedet sie, nachdem sie sich abgeklärt hat, zur Krystallisation, wobei Eisen in die Pfanne gelegt wird, um die freie Schwefelsäure zu sättigen.

In den Freiberger Fabriken gebraucht man zur Ausfällung des Arsens mittelst Schwefelwasserstoffgas einen Apparat, bei welchem der Verlust von diesem Gase jedenfalls bedeutend geringer ist, als bei dem vorstehenden Verfahren. Man hält es auch dort nicht für nöthig die Schwefelsäure, welche mit Schwefelwasserstoff behandelt werden soll, zu verdünnen, vermuthlich weil man dieselbe nicht heiß macht.

Fig. 202 (a. f. S.) stellt einen Verticaldurchschnitt und Fig. 203 einen Grundriß des Fällungsapparates im Maßstab von $^1/_{50}$ der wirklichen Größe dar. *A* ist der sogenannte Fällthurm; derselbe ist aus Blei angefertigt und hat 2,35 m Höhe und 0,75 m Durchmesser. Das Schwefelwasserstoffgas wird ihm durch das mit dem Entwickelungsgefäß in Verbindung stehende Bleirohr *a* zugeführt. Die Schwefelsäure, welche gereinigt werden soll, bringt man, wie sie aus den Bleikammern kommt, in die mit Bleitafeln ausgeschlagenen Sammelbehälter *B* (Fig. 202). Diese sind mit dem in der Achse des Fällthurms stehenden Bleirohr *b* in Verbindung, welches unten in einen niedrigen Kasten mündet, der acht kleine Löcher *c* hat, aus denen die Säure durch den im Rohr *b* wirkenden hydrostatischen Druck in dünnen Strahlen herausgespritzt wird. Die große Vertheilung, welche man dadurch erzielt, beschleunigt die Ausfällung des Arsens bedeutend. Die Spritzlöcher kann man durch Aufziehen der mit Blei überzogenen Eisenstange *i*, wobei conische Spitzen hineingedrückt werden, schließen. Die gereinigte Säure fließt durch die Rohre *d*, welche mittelst Quetschhähnen an den zwischengesetzten Kautschukröhren *e* gesperrt werden können, in die unteren Sammelkästen *C* ab. Aus diesen wird sie entweder, nachdem sie das Schwefelarsen abgesetzt hat, in die Concentrationspfannen geleitet, oder man läßt sie in Druckapparate *D* fließen, mittelst deren sie wieder in die oberen Sammelbehälter *B* gehoben wird, wenn sie eine nochmalige Behandlung mit Schwefel-

wasserstoffgas nöthig hat. Zu diesem Zwecke werden die Säureventile *f*, welche aus Kautschukplatten bestehen, die durch Schrauben auf die darunter befindlichen

Fig. 202.

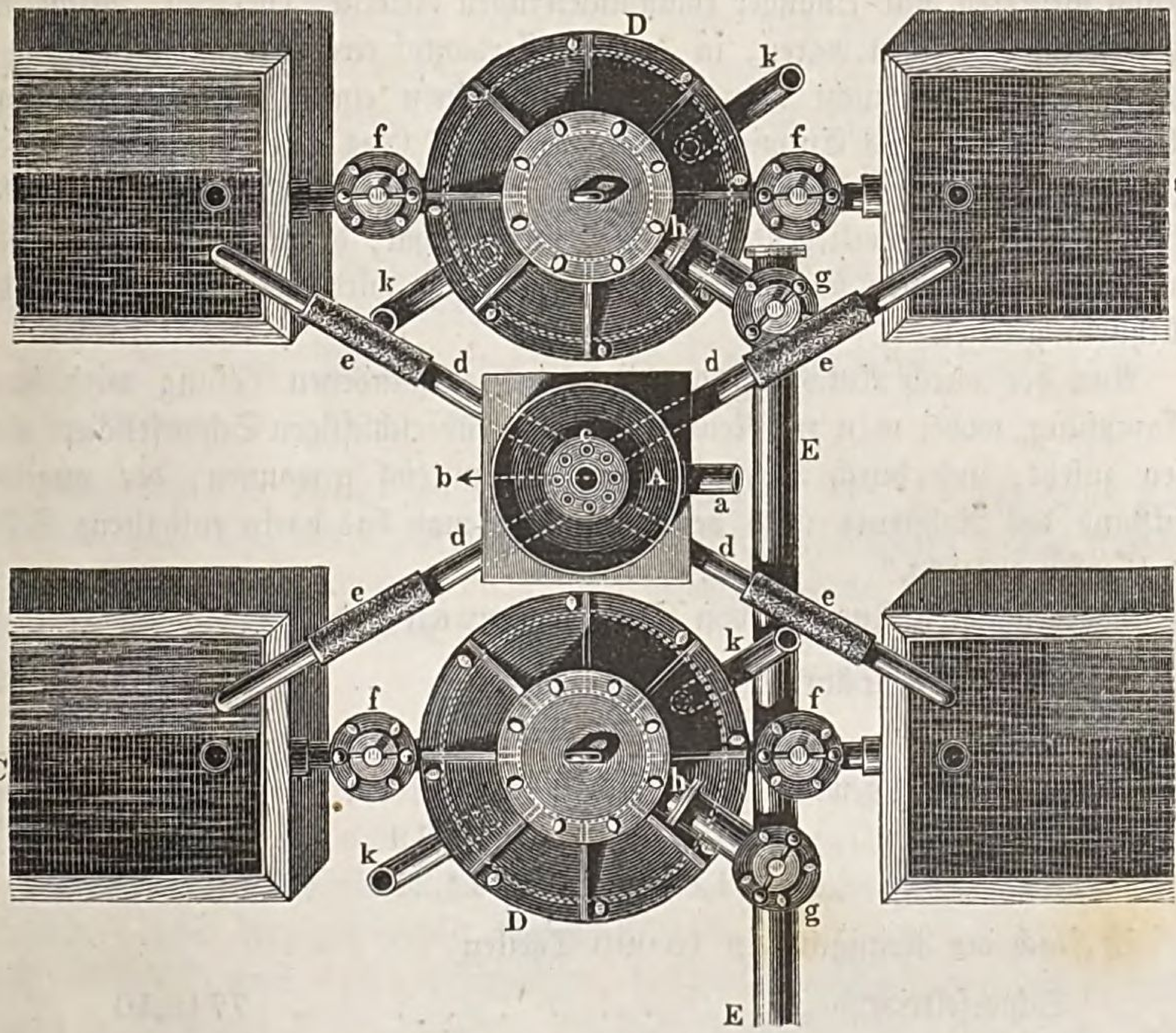


Röhrenansätze gedrückt werden können, geöffnet. Nach der Füllung der Druckapparate schließt man diese Ventile wieder, und läßt durch das mit einer Luftcompressionspumpe in Verbindung stehende, mit den Ventilen *g* versehene Windrohr *E* bei *h* Luft in die Druckapparate einströmen, welche die Schwefelsäure durch die Rohre *k* in die oberen Sammelbehälter *B* treibt.

Die Druckapparate bestehen aus starken, eisernen, innen vollständig mit Bleitafeln ausgefütterten Cylindern; die Ventile und die übrige Montirung derselben sind von Hartblei angefertigt.

In neuester Zeit ist der eben beschriebene Apparat dadurch verbessert worden, daß die Vertheilung der Schwefelsäure im Fällthurm nicht mehr durch eine Spritz-

Fig. 203.



vorrichtung, sondern in ähnlicher Weise wie in Gerstenhöfer's Schüttofen mittelst horizontal liegenden Prismen geschieht, welche aber (anders wie in diesem Ofen) eine Kante nach oben und eine Prismafläche nach unten kehren. Diese Prismen sind hohl und aus Bleitafeln zusammengelöthet.

Die Behandlung der Säure mit Schwefelwasserstoffgas wird so vielmal wiederholt, als nöthig ist, um ein Product zu erhalten, welches sich, nachdem Schwefelwasserstoffgas hindurchgeleitet worden ist, in längerer Zeit nicht mehr trübt. In der Regel wird die Säure durch dreimalige Behandlung mit Schwefelwasserstoff arsenfrei.

Das ausgefällte Schwefelarsen läßt man in großen mit Bleifütterung versehenen Behältern vollkommen absetzen, und zieht die klare Säure mit einem Bleiheber in Reservoirs ab, aus denen die Concentrationspfannen gespeist werden. Der in den Absetzbehältern zurückbleibende Niederschlag von gelbem Schwefelarsen wird in Filtrirkästen, die mit Bleitafeln ausgeschlagen sind, gut mit Wasser ausgewaschen und dann an die Arsenhütten abgegeben.

Zur Darstellung des Schwefelwasserstoffgases bedient man sich in Freiberg eines sogenannten Rohsteins, der durch Verschmelzung blendefreier roher Kiese mit Schlackenzuschlag dargestellt wird. Dieser Rohstein besteht hauptsächlich aus Schwefeleisen von der Formel $FeS + Fe_2S$; er hat einen geringen Silbergehalt,

welcher durch spätere Processe gewonnen wird. Man zerschlägt ihn in wallnußgroße Stücke und entwickelt dann Schwefelwasserstoffgas daraus mittelst Schwefelsäure, die aus den Bleikammern kommt. Früher bestand der Entwickelungsapparat aus mehreren mit einander communicirenden bleiernen Gefäßen, welche mit einem Mantel versehen waren, in dem Wasserdampf circulirte um die Masse zu erwärmen; jetzt gebraucht man dagegen nur einen einzigen großen viereckigen Behälter aus Blei als Entwickelungsgefäß. Das Gas tritt aus dem Innern dieses Behälters in eine mit Wasser halb gefüllte Waschflasche von Blei, welche zwei einander gegenüberliegende kleine Glasfenster hat, durch die man die Gasentwickelung beobachten kann. Aus der Waschflasche wird das Gas direct in den Fällthurm geleitet.

Aus der durch Auflösung des Rohsteins entstandenen Lösung wird durch Abdampfung, wobei man zur Neutralisation der überschüssigen Schwefelsäure altes Eisen zusetzt, und durch Krystallisirung Eisenvitriol gewonnen; der ungelöste Rückstand des Rohsteins wird benutzt, indem man das darin enthaltene Silber und Kupfer auszieht."

Die genaueren Angaben von Schnedermann sind:

a) Ungereinigte Säure in 10 000 Theilen

		Arsenige Säure	Bleisulfat
Specif. Gewicht	1,832	11,86	3,74
" "	1,837	13,19	2,85
" "	1,836	14,21	5,21

b) Nach der Reinigung in 10 000 Theilen

Schwefeltrioxyd	7749,10
Wasser	2243,54
Bleisulfat mit Spuren von Kupfersulfat	1,72
Kalium- und Natriumsulfat	1,35
Calciumsulfat	0,58
Ferrosulfat	2,91
Arsenige Säure	0,31
Antimonoxyd	0,49

Die Säure ist völlig frei von Stickstoffverbindungen. Später ist man nach Kerl auf nur 3,15 Thle. arsenige Säure und Antimonoxyd zusammen, und 11,28 Thln. Bleisulfat in 100 000 Thln. gekommen.

Eine genaue Beschreibung des älteren Fällungsapparates zu Oker hat Knocke gegeben (Dingl. Journ. CLIV, S. 185; Wagner's Jahresb. f. 1859, S. 145).

Es sei nun die oben bei Schwarzenberg schon angedeutete neuere Fällungsmethode der Fabriken in Freiberg (und an einigen anderen Orten) nach Bode's sehr ausführlichen Angaben in Dingler's Journal CCXIII, S. 25 (Wagner's Jahresb. f. 1874, S. 259) im Auszuge beschrieben. Nach der früheren Methode mußte man die Schwefelsäure einer dreimaligen Behandlung unterwerfen, ehe die Fällung genügend war, und die Entwickelung des Schwefel-

wasserstoffs in Thontöpfen war auch sehr umständlich. Bei Vergrößerung der Production mußte man andere Einrichtungen treffen, wie folgt.

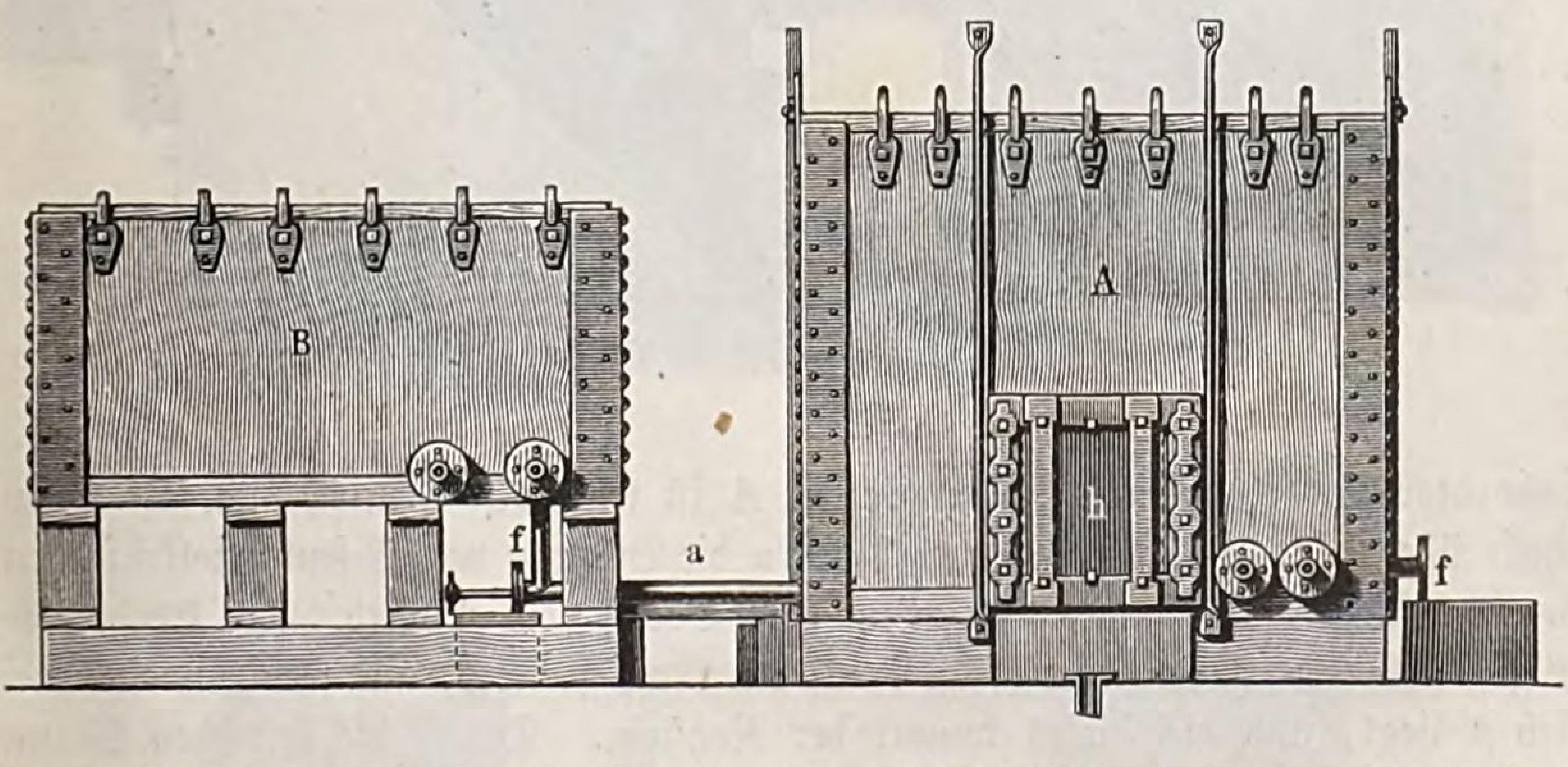
1. Darstellung von Schwefelwasserstoff. Dazu wird ein Rohstein erschmolzen, welcher wesentlich aus Fe S besteht, und zugleich das in den Rohmaterialien enthaltene Silber auf das dreifache concentrirt. Die Arbeit findet in einem Schachtofen mit sieben Formen statt; die Beschickung ist folgende:

16,1	Proc.	Stuffkies, mit 33 Proc. Schwefel im Mittel,
0,3	„	gerösteter Stuffkies,
0,6	„	Abbrände von der Schwefelarsensublimation, mit durchschnittlich 20 Proc. Schwefel,
83,0	„	Bleischlacken, mit gegen 30 Proc. Kieselsäure
100,0		

Man setzt von dieser Beschickung täglich 20 bis $21^1/_4$ t durch, mit einem Aufwande von $3^3/_4$ bis 4 t Kokes (19 Proc. der Beschickung). Die Ausbeute ist $13^1/_2$ Proc. der Beschickung an Schwefeleisen (80 Proc. des Erzes); Schmelzkosten 25 bis 30 Pf. per 50 k Beschickung. Die Quelle giebt eine genaue Beschreibung des Ofens.

Der Rohstein wird in faustgroße Stücke zerschlagen und in die Schwefelwasserstoff-Entwickeler gebracht; diese erhalten 4 bis 5 t auf einmal, was 8 bis 10 Wochen vorhält. Dann fügt man schwache Schwefelsäure von 30 bis 40° B. zu (erhalten beim Auswaschen des Schwefelarsens); später geht man auf 20° B. herunter. Jeder Apparat erhält täglich 250 kg Säure von 20° B. Aus 5 t Rohstein erhält man $7^1/_4$ t Eisenvitriol, dessen Gewinnung aus den schwachen Laugen in bekannter Weise erfolgt. Die Schwefelwasserstoff-Entwickeler sind in Fig. 204 bis 210 näher dargestellt. Es sind Holzkästen *A* und *B* aus 59 mm

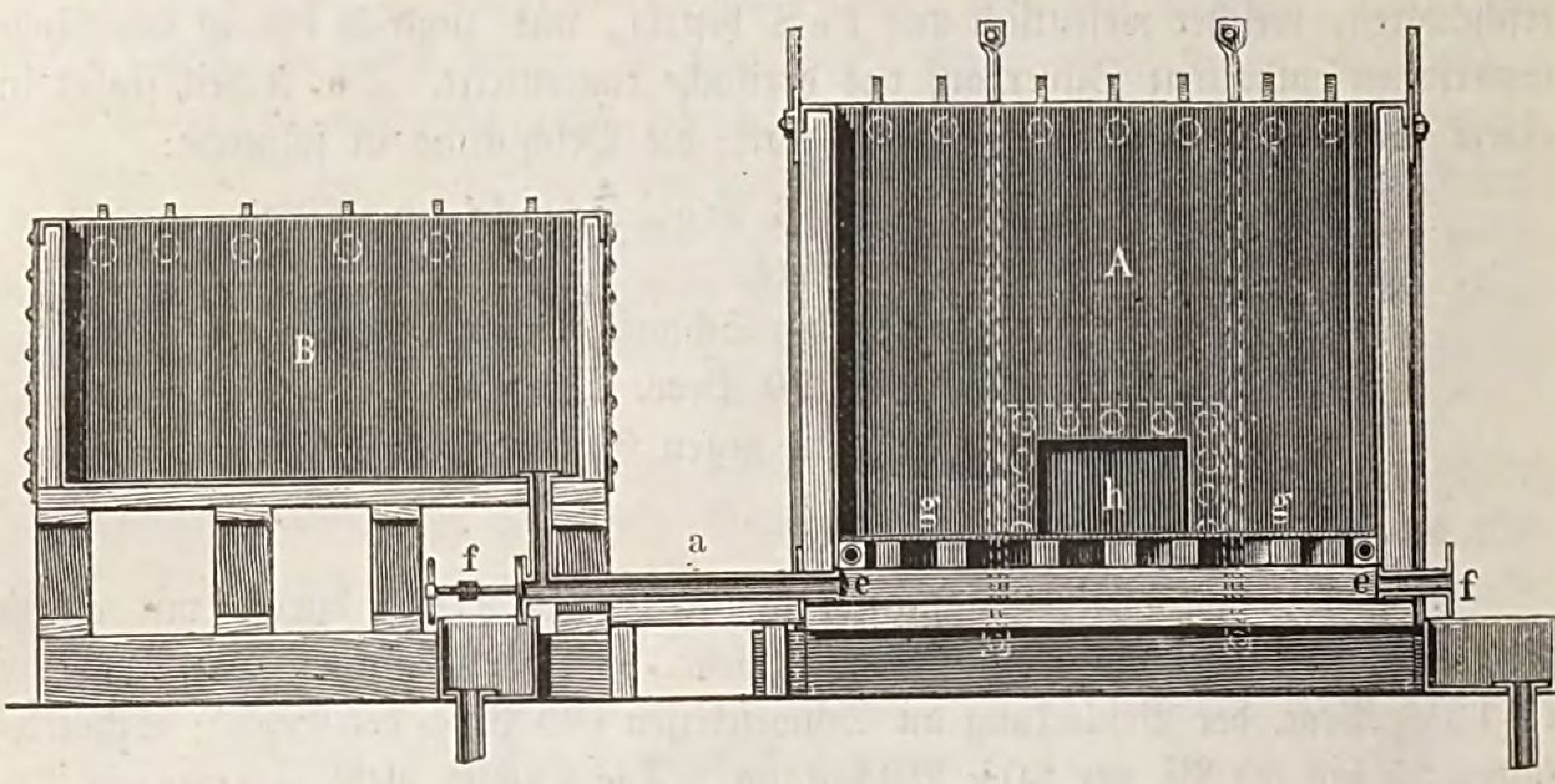
Fig. 204.



starken Bohlen, mit Blei ausgekleidet, und durch ein Bleirohr *a* verbunden. Der Kasten *A* (1,699 m im Quadrat, 1,557 m hoch) wird nach Abnahme des Deckels *C* oder durch das Mannloch *b* mit Rohstein beschickt; der Deckel dann durch 30 Schrauben gedichtet, nachdem vorher ein Gummistrang eingelegt ist.

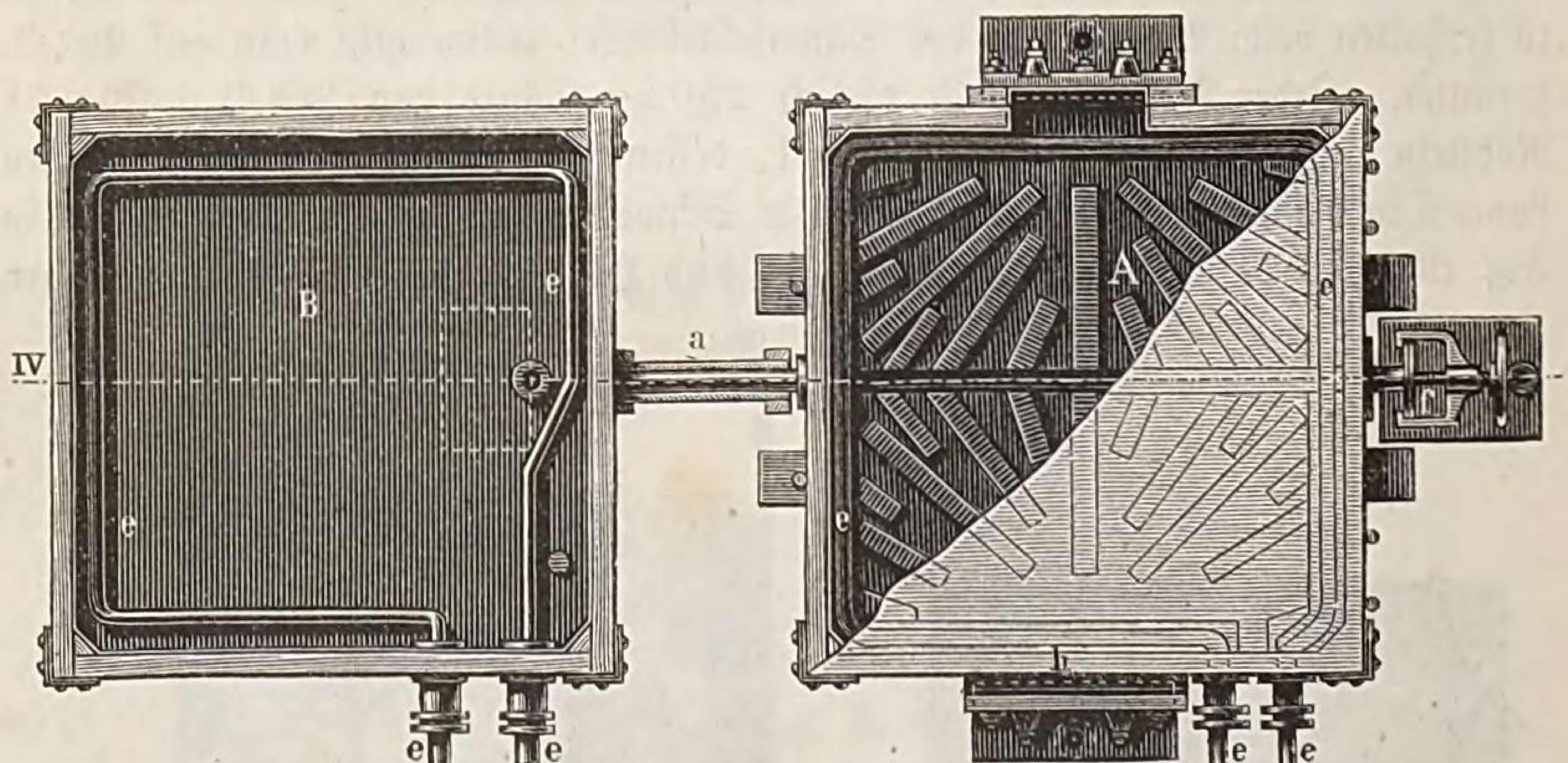
Die Schwefelsäure wird durch das Rohr *c* eingefüllt. *B* hat ebenfalls einen Deckel, aber ohne Gummidichtung, da es nur die Eisenvitriollaugen aufzunehmen

Fig. 205.



hat, welche durch den Druck des Gases in den Waschapparaten Fig. 209 und Fig. 210 und dem Regulirungsventile hinübergetrieben werden, ganz wie bei den

Fig. 206.

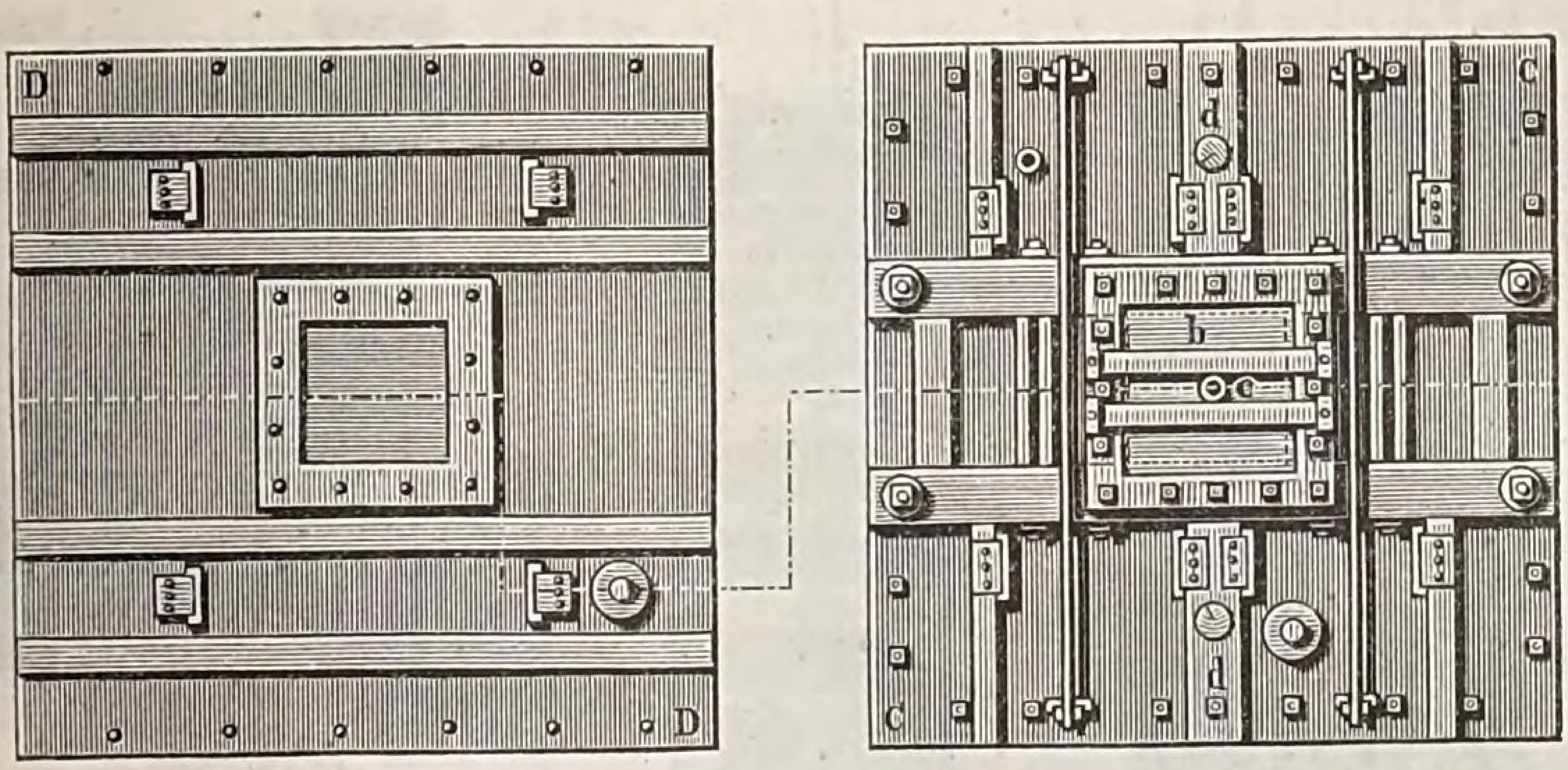


Laboratoriums-Apparaten. Der Kasten *A* ist sehr solid armirt, und alle Eisentheile überbleit. Dampfrohre *e* verhindern die Bildung von Eisenvitriolkrystallen; durch *f* fließen die Laugen ab. Auf dem Boden von *A* wird durch strahlenförmig gestellte Chamottesteine (Fig. 206) ein Rost gebildet, auf welchem ein Bleisieb *g* liegt, und auf dieses kommt der Rohstein. Durch die seitlichen Mannlöcher *h* kann man die silberhaltigen Rückstände auskratzen. Auf je 5 t Kammersäure rechnet man durchschnittlich 75 kg Rohstein.

2. Ausfällung des Arsens. Die Kammersäure von 50° B. wird unverdünnt und ohne Erwärmung der Behandlung mit H_2S unterzogen; der

Fällapparat reinigt täglich bequem 15 t Schwefelsäure in nur einmaliger Behandlung. Er ist in Fig. 211 bis 217 (a. f. S.) dargestellt und bildet einen viereckigen

Fig. 207.



Thurm von 1,133 × 1,699 m Grundfläche und 4,956 wirksamer Höhe. Er ist in bekannter (im Original ausführlich beschriebener und aus den Figuren ersichtlicher) Weise aus einem Holzgerüst und Blei von 50 kg per Quadratmeter

Fig. 208.

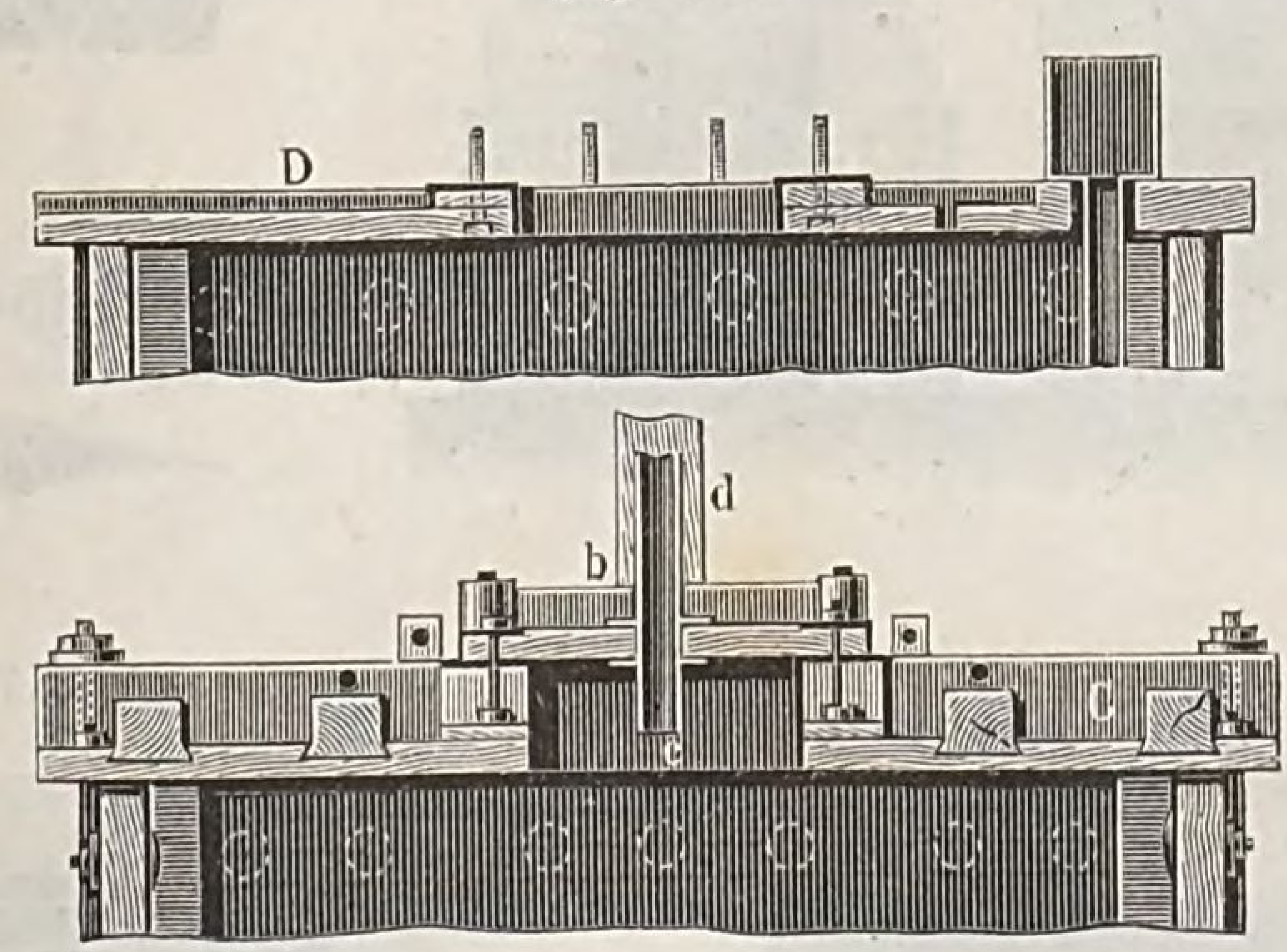


Fig. 209.

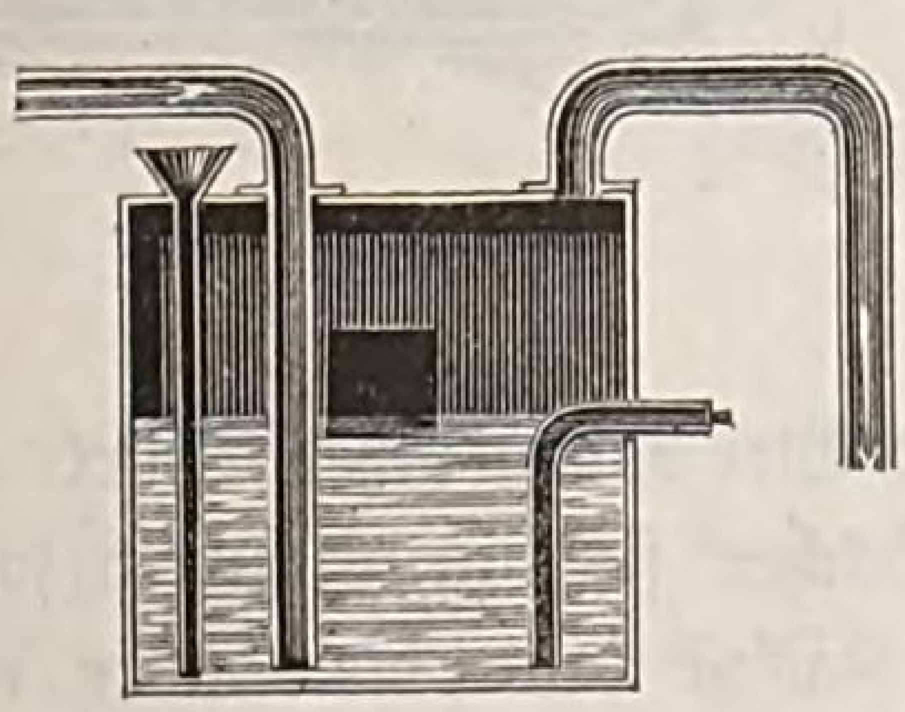
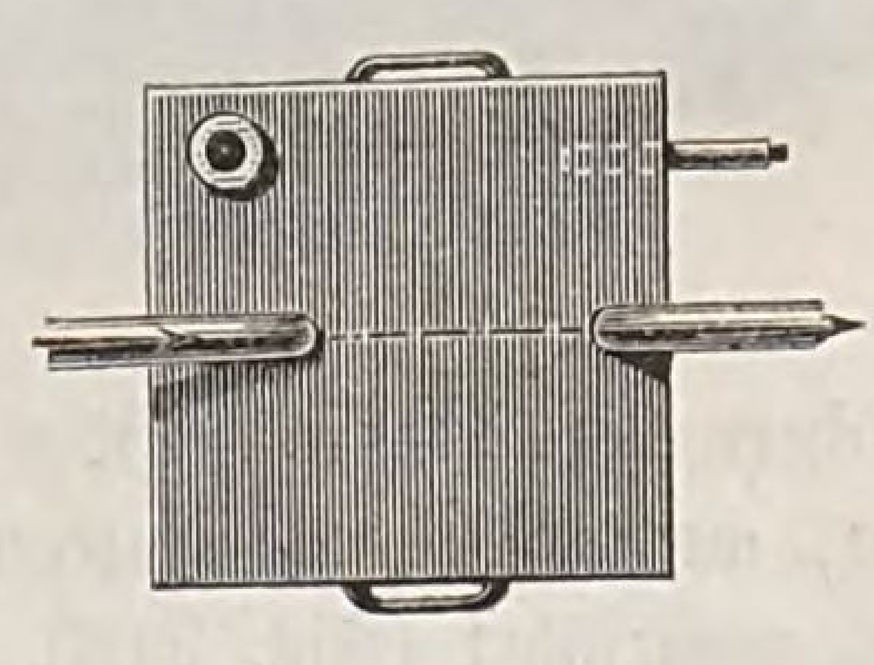


Fig. 210.



errichtet. Der Schwefelwasserstoff tritt unten bei *h* ein, die mitgerissene Luft und der Wasserdampf oben aus. Der Thurm ist mit 24 Reihen von /\förmigen

Fig. 211.

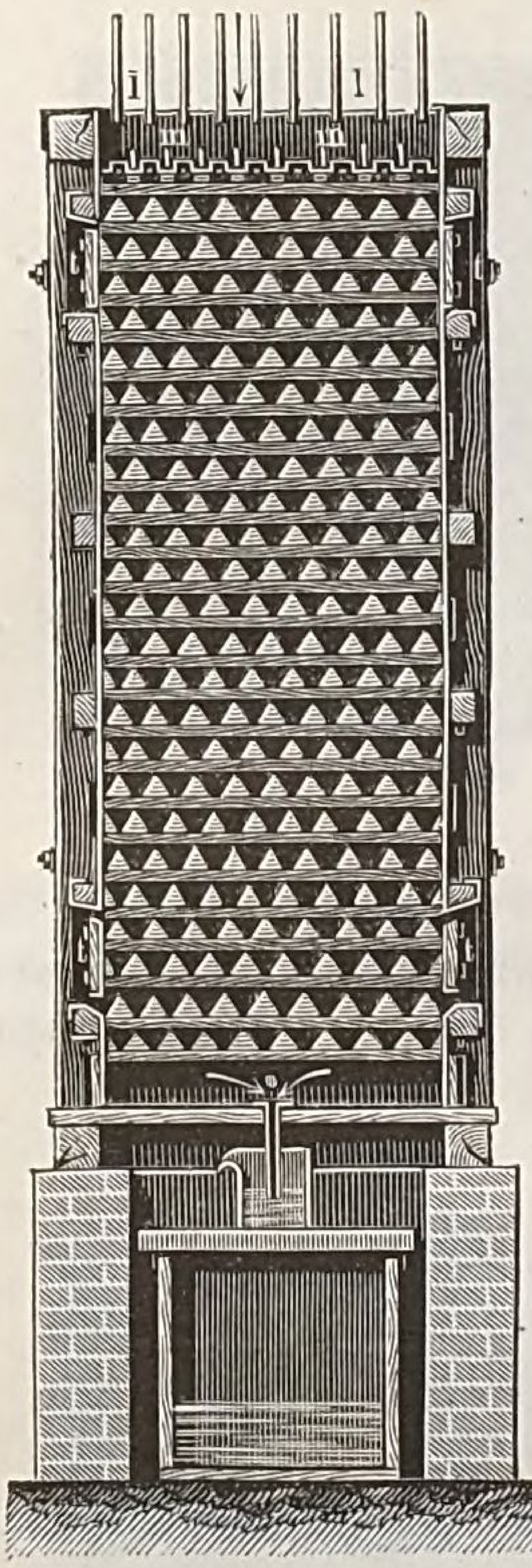


Fig. 212.

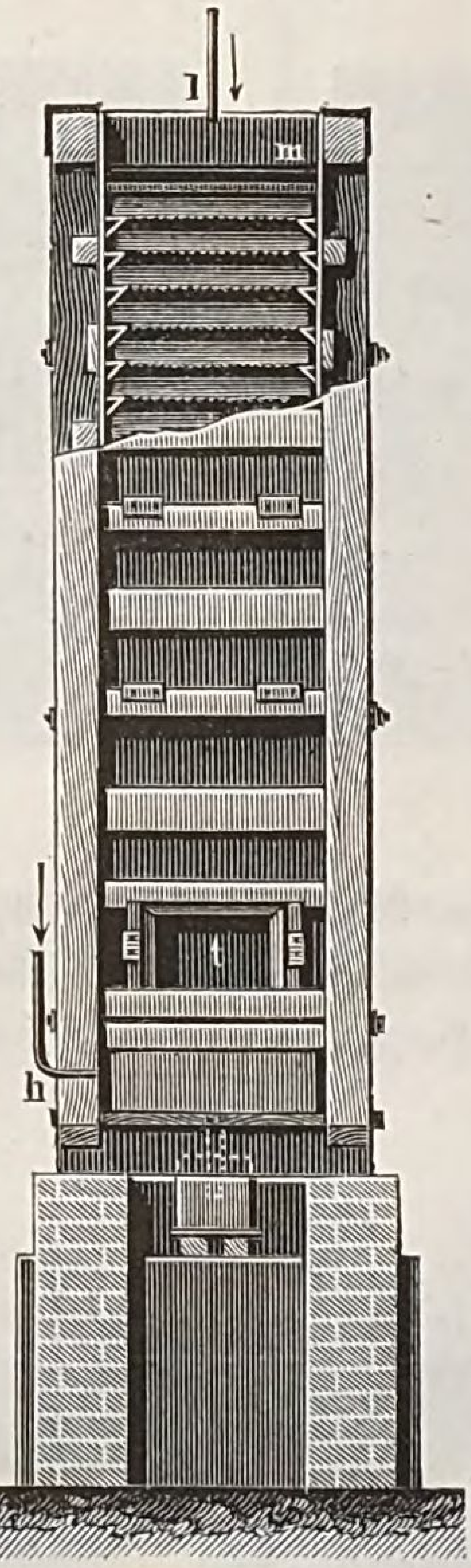


Fig. 213.

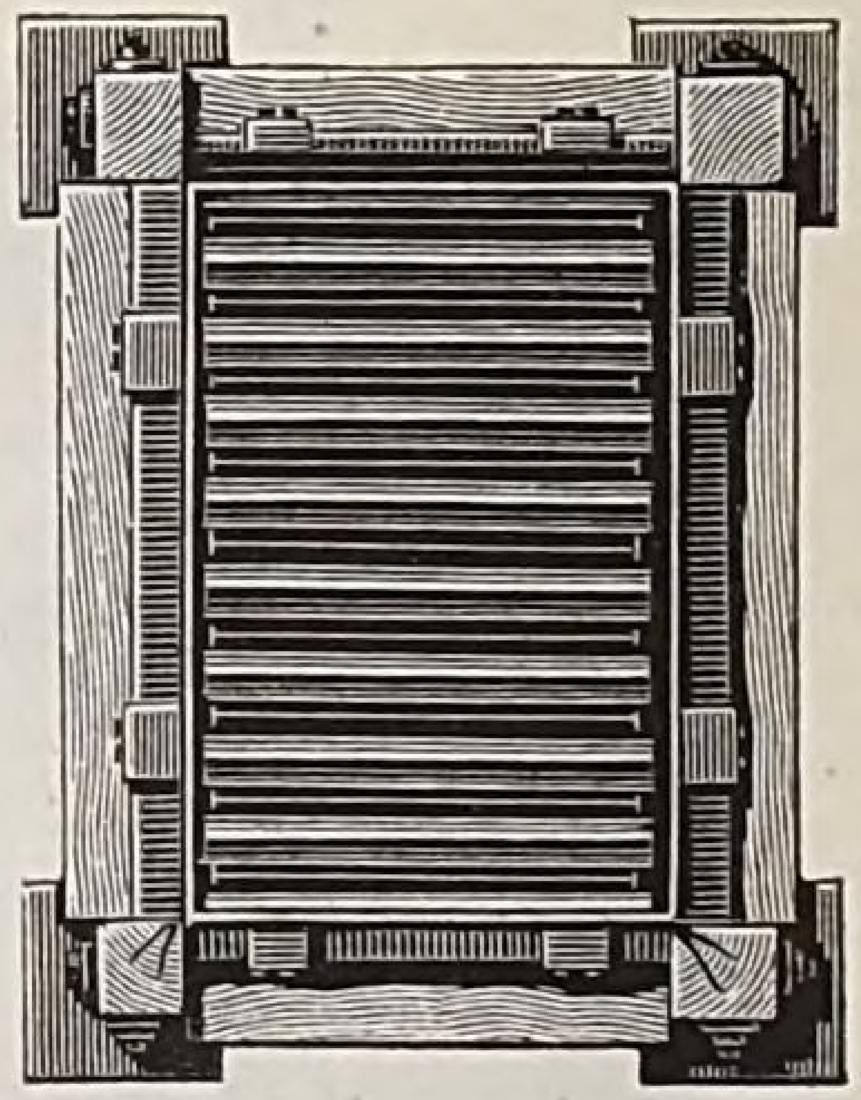


Fig. 214.

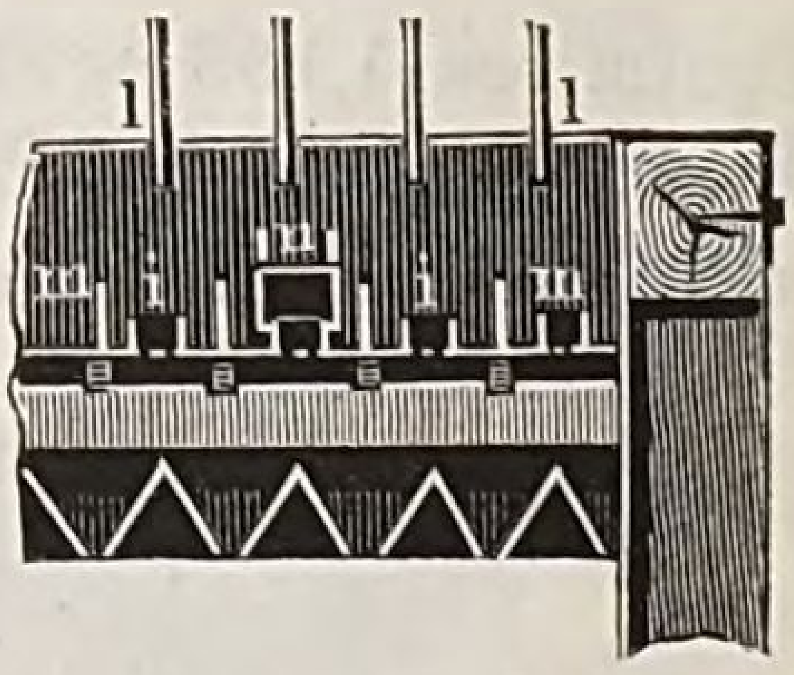


Fig. 215.

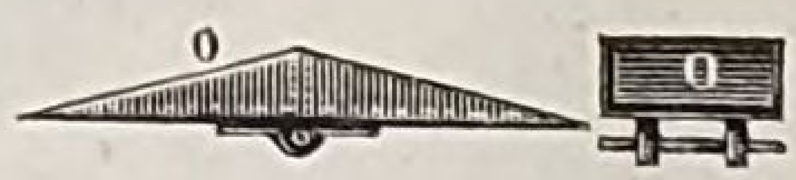


Fig. 216.

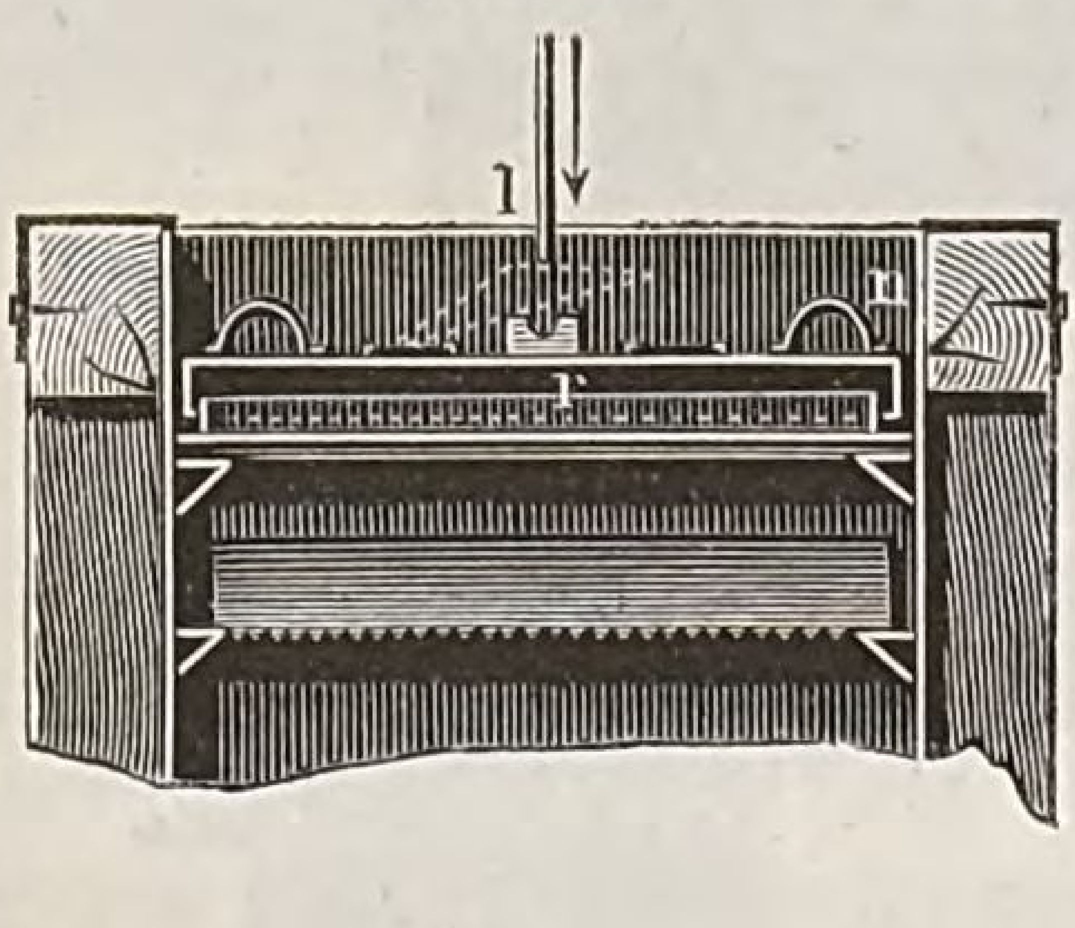
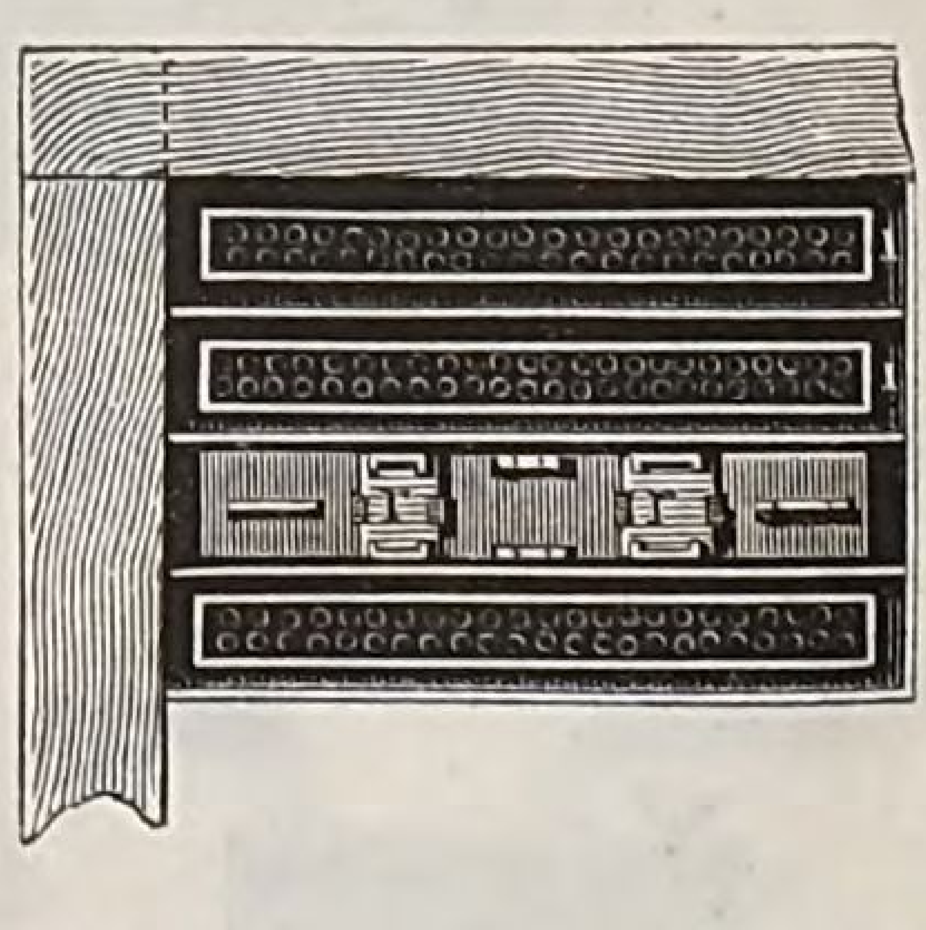


Fig. 217.



Bleidächern von 142 mm Höhe und Basis, aus Blei von gleicher Stärke wie der Thurm, ausgefüllt; die unteren Seiten der Dächer sind ziemlich fein sägezahnförmig ausgeführt (Fig. 216). Durch diese Zacken kann die Säure nicht in

Strahlen und Fäden, sondern nur in einzelnen Tropfen herabfallen, welche beim Aufschlag auf das nächst tiefere Dach verspritzen und dem Gase große Oberfläche darbieten. In jeder Reihe befinden sich 9 Dächer, so unter einander versetzt, daß der Durchgangsstelle zwischen 2 Dächern immer ein Dachfirst in der nächst tieferen Reihe entspricht. Sie sind 992 mm lang, und beiderseits lose auf überbleite Leisten mit je 24 mm Auflage gelegt; der senkrechte Abstand der Leisten ist 177 mm, der Zwischenraum zwischen den Dachreihen also 35 mm.

Die Säure läuft an der Decke bei *l* durch 9 Bleiröhren mit Trichtern und Regulirungshähnen ein, gerade über je einem Bleidach mit hydraulischem Ver-

Fig. 218.

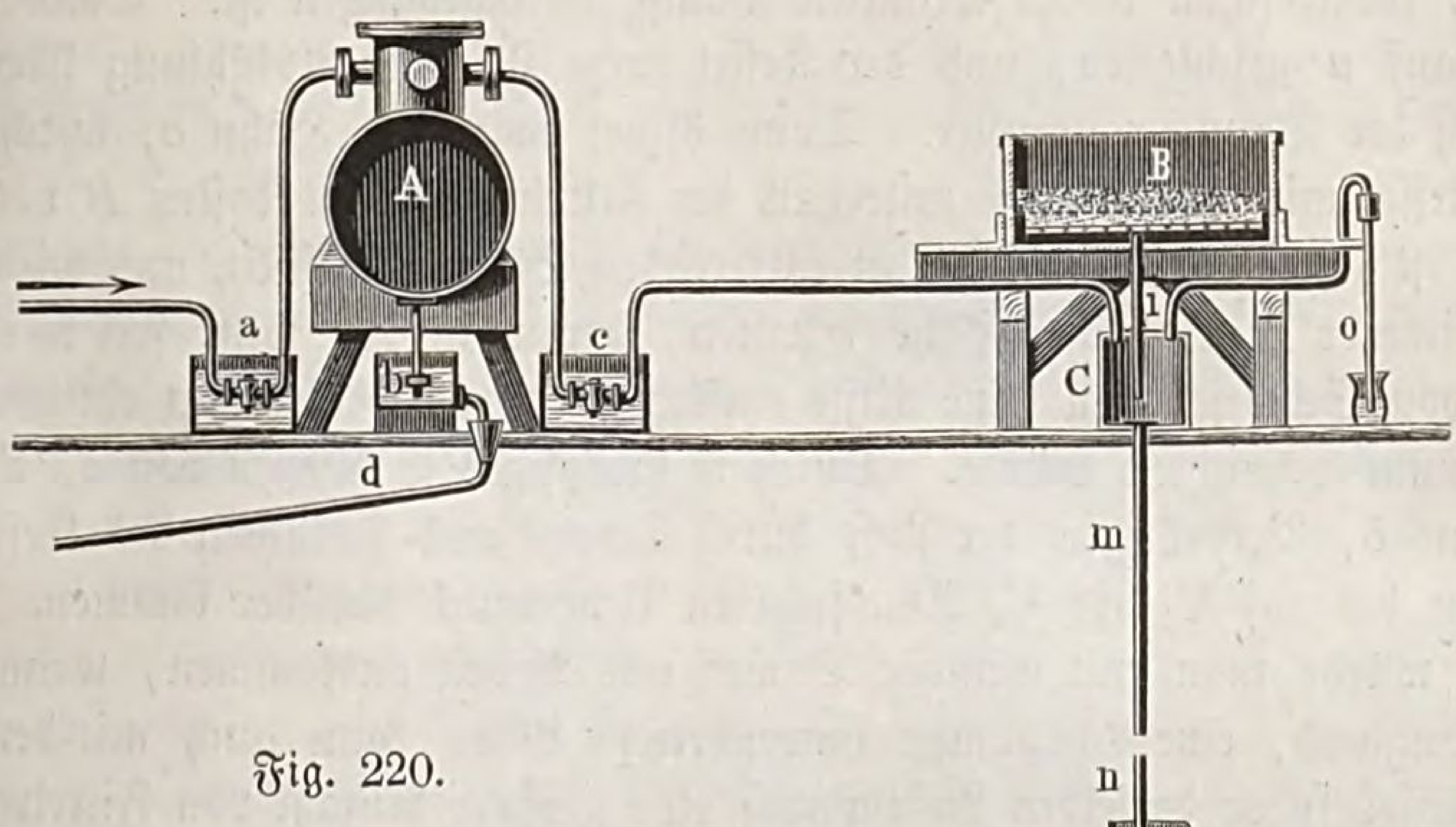


Fig. 220.

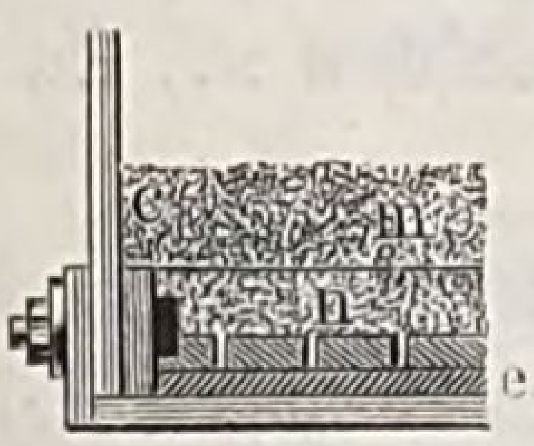
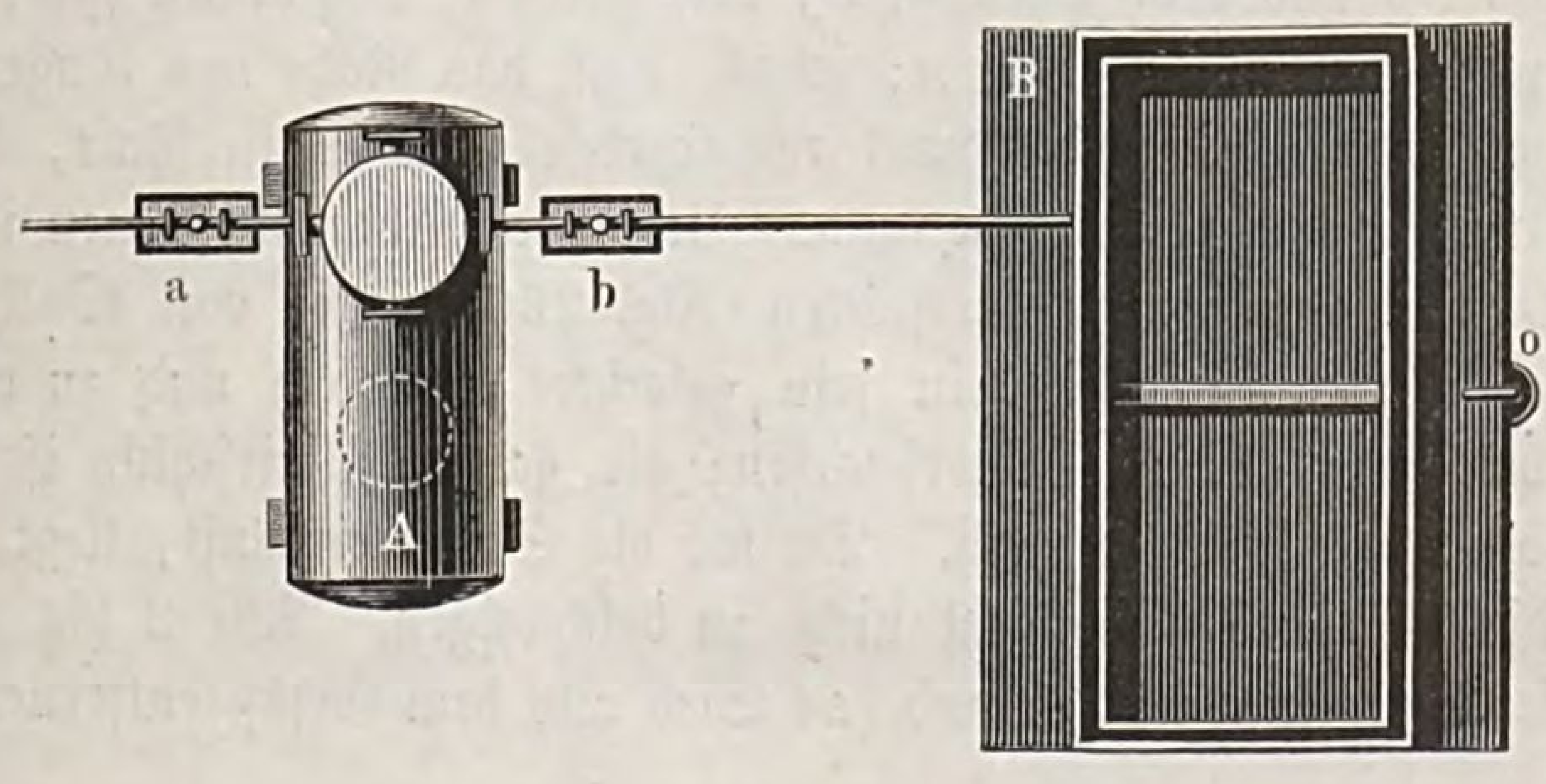


Fig. 219.



schluß und Kipptrog, deren Details in Fig. 216 und Fig. 217 angegeben sind.

Die Bleidächer dürfen in dem Thurme nicht angelöthet werden, da es, wenn auch selten, vorkommt, daß sich Klumpen von Schwefelarsen zwischen sie fest-

klemmen. Man kann sie bisweilen durch Einlassen von Dampf abschmelzen und entfernen.

3. Das Filtriren und Auswaschen des Schwefelarsens wäre auf gewöhnlichem Wege eine sehr umständliche Arbeit. In Freiberg benutzt man dazu einen vorzüglichen Apparat [1]), welcher in Fig. 218 bis Fig. 220 (a. v. S.) dargestellt ist.

A ist der Vacuumkessel, *B* das Filtrir- und Auswaschgefäß. Der erstere ist ein kleiner, ausrangirter Dampfkessel von 0,566 m Durchmesser und 1,699 m Länge. Durch *a* strömt der Dampf aus einem Dampfkessel ein, durch *b* geht die Luft mit dem Condensationswasser fort, und der Hahn daselbst wird erst geschlossen, wenn schon einige Minuten Dampf durchgegangen ist. Dann wird *b* und darauf *a* geschlossen, und der Kessel kurze Zeit der Abkühlung überlassen, damit sich der Dampf condensire. Dann öffnet man den Hahn *c*, welcher den Vacuumkessel mit dem Raume unterhalb der Filtrirschicht im Kasten *B* verbindet. Derselbe ist schon vorher mit der zu filtrirenden Säure angefüllt, und wird deren Niveau immer auf gleicher Höhe erhalten, damit in der sonst frei werdenden Schicht von Schwefelarsen keine Risse entstehen, durch welche Luft eintreten und das Vacuum vernichten würde. Durch mehrmaliges Schließen von *c*, Oeffnen von *a* und *b*, Verdrängen der Luft durch Dampf und Abkühlen des Kessels *A*, kann man bis auf $^2/_3$ bis $^3/_4$ Atmosphären Ueberdruck darüber kommen. [Vermuthlich würde man mit weniger Dampf und Arbeit auskommen, wenn man, wie in England, eine Luftpumpe anwendete.] Man kann auch mit demselben Vacuumkessel [oder derselben Luftpumpe] eine größere Anzahl von Filtrirgefäßen betreiben und dieselben nach Belieben füllen, auswaschen ꝛc., da der Hahn *c* es erlaubt jedes derselben zu isoliren.

Die Filtrirkästen *B* selbst sind aus 47 mm starken Bohlen, am Boden noch extra durch eine Bohle *e* (Fig. 220) verstärkt, mit Bleiblech überzogen, 1,133 × 1,699 m Grundfläche und 0,566 m hoch. Ein doppeltes Pflaster von säurefesten Chamottesteinen läßt eine Rinne, welche mit dem angelötheten Abflußrohre *l* communicirt. Dieses mündet in das Zwischengefäß *C*, an dessen Deckel Verbindungsröhren mit dem Manometer *o* und dem Vacuum *A*, vermittelst *c*, angebracht sind; *m* führt die Säure nach dem Ablaufgefäß *n*; jedoch muß das Rohr *mn* länger sein als die Höhe einer vom Atmosphärendruck emporgetriebenen Wassersäule, damit die Säure nicht nach *c* hinüberdringen kann. Ueber den Chamottesteinen in *B* liegt eine Schicht *n* von gepochten Quarzstücken (Fig. 220), unten von Wallnußgröße, oben feinere Graupen, darüber ein fein gelochtes Bleiblech und zu oberst eine Schicht *m* von gepulvertem Schwefelarsen; die ganze Filtrirschicht ist 0,283 m über dem Boden des Gefäßes hoch. Da wo die Säure einläuft, liegt ein Bleiblech, um die oberste Filtrirschicht nicht zu beschädigen. Alle 2 bis 3 Wochen muß man die Schichten *n* und *m* und das Sieb aus dem Gefäß entfernen und die

---

[1]) Genau dasselbe Princip wird schon seit vielen Jahren in England zum Filtriren des Kalkschlamms beim Kausticiren der Soda und vielen anderen Zwecken angewendet. G. L.

Quarzbrocken, so wie das Schwefelarsen in Wasser abspülen. Mehrere Montejus und eine kräftige Luftpumpe sind bei der ganzen Einrichtung unumgänglich nöthig.

In Oker arbeitet man ganz ähnlich wie in Freiberg (Zeitschr. für das chem. Großgew. I, 73 und Bräuning, S. 142), unterzieht übrigens dort nur denjenigen Theil der Säure einer Reinigung, welcher nicht an Groß-Consumenten, namentlich an Superphosphatfabriken verkauft wird. Man findet es dort für vortheilhafter, die Säure auf 47 bis 48° B. zu verdünnen, und zur Einleitung der Entwickelung mit Wasserdampf zu erwärmen.

Ein englisches Patent von Mc Kechnie & Gentles (No. 3229, 25 Aug. 1877) enthält ganz dasselbe Verfahren, ohne alle wesentlichen Modificationen.

Reinigung der Schwefelsäure von Stickstoffverbindungen.

Schon bei der Reinigung der Schwefelsäure von Arsen ist es angegeben worden, daß dabei auch die Stickstoffsäuren meist gleichzeitig entfernt werden, und zwar immer, wenn die Reinigung durch Schwefelwasserstoff geschieht. In der Mehrzahl der Fabriken tritt freilich eine solche Reinigung von Arsen gar nicht ein; es ist aber für fast sämmtliche Verwendungen der Schwefelsäure der geringe Gehalt an Stickstoffverbindungen, welchen die Kammersäure besitzt, so unwesentlich, daß eine Entfernung derselben ganz unnöthig ist. In allen Fällen jedoch, wo die Schwefelsäure in Platinapparaten concentrirt werden soll, muß sie möglichst von absorbirten Säuren des Stickstoffs befreit werden, weil, wie wir später sehen werden, sie im anderen Falle das Platin viel stärker angreift. Es wird, seitdem dies bekannt ist, eine solche Reinigung auch wohl stets unternommen. Dafür sind nun verschiedene Methoden vorgeschlagen worden.

1. Reinigung mit schwefliger Säure. Payen hat dazu eine Vorrichtung angegeben, welche auch in der später nach Schwarzenberg zu gebenden Illustration der Schwefelsäure-Concentration in Blei und Platin wiedergegeben ist, nämlich eine Bedeckung der ersten Concentrationspfanne, mit Scheidewänden, welche das Gas zweimal hin und her zu gehen zwingen, und worin nun schwefligsaures Gas von den Röstöfen circulirt. Auch soll man statt dessen eine überwölbte Pfanne anwenden. Dieser Apparat ist aber sehr ungenügend, um seinen Zweck zu erreichen, weil die Berührung der schwefligen Säure mit der Kammersäure eine zu oberflächliche ist. In wirklich vollkommener Weise kann der Zweck in allen Fabriken erreicht werden, welche mit dem Glover-Thum arbeiten; man kann die Säure darin nicht nur vollkommen denitriren, sondern ihr sogar einen kleinen Gehalt an schwefliger Säure geben, wobei sie das Platin am wenigsten angreift (s. u. Scheurer-Kestner's Versuche); leider aber kann man die Glover-Thurm-Säure ihres großen Eisengehaltes wegen meist nicht zur Concentration in Platin verwenden (vgl. S. 414).

2. Behandlung mit Schwefel ist von Barruel vorgeschlagen worden. Man wendet ihn (nach Schwarzenberg, S. 440) als Schwefelblumen an, die man, in Kapseln aus gebranntem Thon gefüllt, in die erste Pfanne einsetzt, in der die Temperatur nicht bis zum Schmelzpunkt des Schwefels steigt (?)

und in der die Schwefelsäure am wasserreichsten ist. Man muß dabei mit Sorgfalt verfahren und besonders darauf achten, daß kein überschüssiger Schwefel in die nachfolgenden Pfannen gelangt, weil starke heiße Schwefelsäure bekanntlich durch Schwefel zu SO_2 reducirt wird, wobei auf 1 Theil S $6^1/_8$ Thle. $SO_4 H_2$ verloren gehen. Nach Bode (Glover-Thurm, S. 3) ist jedoch dieses Verfahren mangelhaft; so lange der Schwefel noch als Pulver vorhanden ist, ist seine Wirkung sehr gering, während das Blei von den Stickstoffsäuren schon angegriffen wird. Später, mit zunehmender Temperatur, schmilzt der Schwefel und gelangt in Tröpfchen an die Oberfläche der heißen Säure, wo er zum größten Theile als SO_2 in die Luft entweicht.

3. Die Anwendung von organischen Substanzen. Oxalsäure nach Löwe ist schon oben, bei der Reinigung von Arsen, angeführt worden. Wackenroder hat Zucker vorgeschlagen. Skey empfiehlt Schütteln mit Holzkohle, jedoch nur für verdünnte Säure (Chem. News XIV, 217).

Olivier wendet etwas Alkohol in den Bleipfannen an (Rapports du Jury international 1876, VII, 35).

Keines dieser Mittel wird in der Großpraxis allgemeiner angewendet.

4. Ammoniumsulfat ist zu dem betreffenden Zwecke von Pelouze vorgeschlagen worden (Annal. Chim. Phys., LXXVII, 52) und hat sich am meisten bewährt. Man kann damit die Schwefelsäure so vollständig von Säuren des Stickstoffs befreien, daß sie sich durch den ersten Tropfen Chamäleonlösung roth färbt. Dabei entweicht Stickstoff nach folgenden Gleichungen:

$$N_2O_3 + 2NH_3 = 3H_2O + 4N$$
$$3NO_2 + 4NH_3 = 6H_2O + 7N$$
$$3NO_3H + 5NH_3 = 9H_2O + 8N$$

Dieses Mittel wird jetzt allgemein angewendet, wo man nicht schon durch den Glover-Thurm völlig denitrirte Schwefelsäure hat. Es genügen bei normalem Gange 0,1 bis 0,5 kg davon zur Reinigung von 100 kg Säure.

Darstellung völlig reiner Schwefelsäure.

Hayes hat vorgeschlagen (Dingl. Journ. 110, 104), die aus der Bleipfanne kommende Schwefelsäure von 1,76 Volumgewicht mit so viel Salpeter zu versetzen, um den größten Theil aller etwa vorhandenen Salzsäure zu zerstören, sowie die schweflige und arsenige Säure vollständig zu oxydiren, und durch Zusatz von $^1/_{300}$ Ammoniumsulfat die salpetrige Säure rc. wieder zu zerstören; dann bis 1,78 Volumgewicht zu verdampfen, etwas Bleioxyd zuzugeben, in Bleigefäßen abkühlen und klären zu lassen, und die klar abgezogene Säure in flachen Bleigefäßen auf — 18^0 abzukühlen. Dabei krystallisirt dann das Hydrat $SO_4H_2 + H_2O$ heraus; man decantirt die Mutterlauge, welche alle Unreinigkeiten enthalten soll, von den Krystallen, wäscht diese mit reiner Säure ab, schmilzt sie (es sind vierseitige Prismen mit oft 25 mm breiten und 32 mm langen Flächen) in reinen Bleikesseln und verwendet sie in diesem Zustande oder concentrirt sie weiter in einer Platinblase. Dieses Verfahren sollte die Rectification ersparen, hat aber

keinen Erfolg gehabt; es ist umständlich, und liefert dabei durchaus keine ganz reine Säure.

Man ist daher nach wie vor zur Darstellung einer ganz reinen Schwefelsäure für pharmaceutische und analytische Zwecke auf eine fractionirte Destillation angewiesen, verbunden mit solchen Operationen, welche die flüchtigen Verunreinigungen der Schwefelsäure vorher entfernen oder in nicht flüchtige Verbindungen umwandeln. Es ist schon oben die Rede davon gewesen, wie man sowohl die Arsen- als die Stickstoffverbindungen entfernen kann; am besten zerstört man letztere mit schwefelsaurem Ammoniak, und führt die arsenige Säure durch Kaliumchromat in nicht flüchtige Arsensäure über. Sicherer, wegen der Gefahr des Verspritzens, ist es, durch Schwefelwasserstoff sowohl Stickstoffverbindungen als Arsen zu entfernen, aber dann muß man die Säure stark verdünnen. Absolut arsenfrei wird die Säure dadurch nicht; man wendet daher am besten zur Rectification immer nur Säure aus Rohschwefel an.

Flußsäure soll nach Nicklès zuweilen in der Schwefelsäure vorkommen und durch Verdünnen mit dem doppelten Volum Wasser und 15stündiges Erhitzen entfernt werden können.

Die fixen Substanzen, Eisen, Blei, Kupfer ꝛc. bleiben beim Rectificiren in der Retorte, und um die organischen Substanzen zu vermeiden, wechselt man die Vorlage, wenn etwa $1/_{20}$ der Säure übergegangen ist; man unterbricht dann die Destillation, wenn nur noch $1/_8$ bis $1/_{10}$ der Säure im Rückstande ist. Das dazwischen Aufgefangene ist ganz rein.

Die Destillation der Schwefelsäure ist jedoch eine sehr unangenehme und selbst gefährliche Operation wegen des starken Stoßens, welches durch die plötzliche Entwickelung von großen Dampfblasen hervorgerufen, und namentlich auch durch das ausgeschiedene Bleisulfat begünstigt wird. Dabei wird die Retorte oft ganz in die Höhe gehoben und beim Zurückfallen auf ihre Unterlage zerschmettert. Man muß also das Stoßen möglichst zu beseitigen suchen, und hat dafür folgende Mittel angewendet.

Schon Berzelius hat vorgeschrieben, die Retorte mehr von der Seite als von unten zu erhitzen, indem man auf den Rost des Ofens einen hinreichend weiten Eisenblech-Cylinder stellt, so daß der Boden der Retorte eben hineingeht; die Kohlen des Ofens können dann nur die Seiten erhitzen. Dabei kann jedoch der Eisencylinder als Sprengring dienen, und es wendet daher A. Müller (Polyt. Centralbl. 1860, 1069) einen Eisenkessel als Capelle an, auf dessen Boden ein besonderer Eisenring den Retortenboden vor Erhitzung schützt, während der übrige Raum der Capelle mit feinen Gußeisendrehspänen gefüllt ist. Jedenfalls setzt man die Retorte immer in eine ihrer Größe gerade angemessene Capelle, welche gewöhnlich mit Sand aufgefüllt wird; an den Boden bringt jedoch Reese (Dingl. Journ., 155, 395) Asche, als schlechteren Wärmeleiter. Häufig erhitzt man jedoch die Retorte direct im Feuer, und schützt sie nur durch Asbest oder durch einen Lehmbeschlag, welcher bis über die Wölbung des Halses fortgeht und die Dämpfe vor zu früher Verdichtung schützt.

Jedenfalls müssen die Retorten aus sehr gutem, gleichförmigem und gleich dickem, knotenfreiem Glase, und nicht zu groß sein; ihr Hals muß vor Luftzug

geschützt werden und muß mitten in die Vorlage reichen, um nicht durch die verdichteten, fast siedend heißen Tropfen die letztere zu sprengen. Ein Verdichten der Fuge zwischen Retorte und Vorlage, oder ein Abkühlen der letzteren ist wegen der Schwerflüchtigkeit der Säure weder nöthig noch räthlich; nur legt man zweckmäßig einen Streifen Asbest zwischen Retortenhals und Vorlage, um letztere vor Ueberhitzung an der Berührungsstelle zu schützen.

Sehr gewöhnlich vermindert man das Stoßen durch Einbringen von Substanzen, welche eine regelmäßige Dampfentwickelung begünstigen. Dazu eignen sich sehr gut: Platinschnitzel oder Draht, z. B. in Form von Spiralen; Quarzstückchen; Porzellanstückchen; Stückchen von sehr hartem Kokes. Pelloggis empfahl ein weites, unten aber ganz dünn ausgezogenes und fast auf den Boden der Retorte reichendes Glasrohr in ihren Tubulus einzustecken, durch welchen die äußere Luft mit dem Inneren communiciren kann (Polyt. Centralbl. 1868, S. 392); Hager hat aber dieses Mittel geprüft und als unwirksam erkannt. Dittmar leitet continuirlich einen schwachen Luftstrom ein (oben, S. 14).

Bei Destillation von etwa 50 kg auf einmal dauert es 5 bis 6 Stunden, ehe bei mäßigem Erhitzen der Inhalt der Retorte ins Sieden kommt; nach 12 Stunden ist $1/_{20}$ davon abdestillirt und man wechselt jetzt die Vorlage; nach 36 Stunden (vom Anheizen an gerechnet), ist die Säure bis auf $1/_{8}$ oder $1/_{10}$ abdestillirt, und man hört jetzt auf. Je nachdem man den ersten Vorlagenwechsel etwas früher oder später vorgenommen hat, erhält man mehr oder weniger concentrirte Säure.

Eine sehr zweckmäßige Methode ist folgende, wobei die Gefahr des Operirens mit so großen Mengen vollständig vermieden wird. Man bedient sich nur einer kleinen Retorte, welche etwa $1/_{2}$ bis 1 l faßt und mit einem Tubulus versehen ist. Ueber derselben, etwas seitlich, ist eine beliebig große Flasche mit Glashahn aufgestellt, in welcher sich die zu rectificirende Schwefelsäure befindet, welche jedoch schon durch vorgängiges Erhitzen von allen flüchtigen Verunreinigungen befreit sein muß. Man setzt nun die Destillation zunächst in der kleinen, etwa halb gefüllten und etwas Platinschnitzel enthaltenden Retorte in Gang, und läßt dann aus der Flasche vermittelst des Glashahnes und eines sehr fein ausgezogenen Rohres continuirlich so viel Schwefelsäure in die Retorte laufen, als abdestillirt. So kann man fortfahren, bis sich zu viel fixe Substanzen in der Retorte angehäuft haben. Auf diese Weise sah ich in englischen Fabriken arbeiten.

Dreizehntes Capitel.

Die Concentration der Schwefelsäure.

So wie die Säure in den Kammern gewonnen wird, also 50 bis höchstens 55° B. stark, ist sie allerdings für viele technische Zwecke schon hinreichend concentrirt, und da, wo in derselben Fabrik die Säure auch zu solchen Zwecken weiter verwendet wird, ist natürlich eine weitere Concentration derselben völlig außer Frage. Dahin gehört von großen Industriezweigen, welche zuweilen mit eigenen Schwefelsäurefabriken verbunden sind, z. B. die Fabrikation von Superphosphat und von schwefelsaurer Thonerde (concentrirtem Alaun). Selbst zur Fabrikation von Glaubersalz kann man ganz gut mit 55 grädiger Säure auskommen, wenn auch nicht so gut als mit stärkerer, und in der That arbeiten manche Sodafabriken (früher viel mehr als jetzt) in der Weise, daß sie ohne irgend welchen Concentrationsapparat bestanden, und nur ihre Kammersäure möglichst stark werden ließen. Dies schließt freilich die Anwendung eines Gay-Lussacthurmes aus, und in der That hatten jene Fabriken auch keinen solchen. Mit der Einführung des Glover-Thurmes ändert sich das Verhältniß in der Art, daß die ihn benutzenden Fabriken ohne Weiteres ihre sämmtliche Säure auf 60 bis 62° concentriren können, und somit auf demselben Standpunkte anlangen, wie die ihn nicht benutzenden Fabriken durch Eindampfen in Bleipfannen. Da nun aber einmal noch lange nicht alle Fabriken mit dem Glover-Thurme arbeiten, und zweitens der letztere nicht für alle Verwendungen der Schwefelsäure sich eignet (vergl. oben S. 413), so müssen die anderweitigen Concentrations-Einrichtungen gleichfalls beschrieben werden. Namentlich gelten diese noch, wenn man 66 grädige Schwefelsäure darzustellen hat, wozu Glover-Thurm-Säure sich nicht gut eignet.

Es soll hier daran erinnert werden, daß beim Sieden verdünnter Schwefelsäure Dämpfe entweichen, welche fast ganz aus Wasser bestehen, und nur sehr wenig Schwefelsäure enthalten. Es wird also die rückständige Säure immer concentrirter werden, ohne wesentlichen Verlust an Schwefelsäure, wenn man nicht über 60° geht. Nachdem über dieses Verhältniß (den Verlust an Schwefelsäure) einige Discussion zwischen dem Verfasser dieses und Bode geführt worden war, ist die Sache definitiv zu Gunsten Bode's entschieden worden, indem Walter gefunden hat (Bode, Glover-Thurm S. 17), daß der Verlust bei der Concentration in offenen Pfannen bis zu 60° nur $^1/_{100}$ Proc. beträgt, also ganz vernachlässigt werden kann. Dabei steigt der Siedepunkt der Kammersäure von 147° allmählich immer höher, derjenige von 60 grädiger Säure ist schon 200°, von 62 grädiger 215°; darüber hinaus steigt der Siedepunkt sehr schnell, und erreicht schließlich bei 338° einen festen Stand, wobei aber immer noch nicht eigentliche Schwefelsäure,

SO_4H_2, sondern eine etwa 1,2 bis 1,5 Proc. Wasser enthaltende Säure zurückbleibt. In der Technik geht man fast nie so weit, sondern hört schon auf, wenn die rückständige Säure 66°, oft nur 65° B. zeigt. Die Siedepunkte verdünnterer Säuren sind oben S. 33 angeführt.

Die Art und Weise der Concentration von Schwefelsäure wird in erster Linie durch das Material der dazu anzuwendenden Gefäße bedingt. Aus dem oben Angeführten (S. 37 ff.) geht hervor, daß die Schwefelsäure bis zu einer Concentration von 60° bis höchstens 62° das Blei selbst in der Hitze nur unbedeutend angreift, und so lange es sich nicht um stärkere Säure als 60° B. handelt, wendet man unter allen Umständen (mit Ausnahme eines wohl nicht viel befolgten Verfahrens von Faure und Keßler, wobei schon die erste Concentration der Schwefelsäure bis 60° in ihren Platinschalen vorgenommen wird) bleierne Gefäße an, welche den Vortheil darbieten, daß sie in beliebiger Größe angefertigt werden können, und daß, wenn sie mit der Zeit unbrauchbar geworden sind, man sie mit größter Leichtigkeit einschmelzen und das Material von neuem verwenden kann. Ueber 60° hinaus geht man in Bleigefäßen schon nicht gern, wegen der gar zu starken Abnutzung, und über 62° hinaus kann die Concentration überhaupt nicht mehr in Blei vorgenommen werden, schon darum, weil alsdann der Siedepunkt der Säure der Erweichungstemperatur des Bleies zu nahe rückt, und weil auch die Säure das Blei dann in der Hitze zu übermäßig stark angreift. Die weitere Concentration muß in Glas oder Platina, oder mit ganz eigenthümlichen Apparaten, vorgenommen werden, worüber später das Nöthige gesagt werden wird.

Die Concentration der Schwefelsäure bis auf 60°, beziehentlich 62°, geschieht also, abgesehen vom Glover-Thurm, immer in Bleigefäßen (Pfannen), welche jedoch in sehr verschiedener Weise ausgeführt werden können. Die Bleipfannen können entweder mit directem Feuer, und zwar entweder Ober- oder Unterfeuer, oder mit Dampf, oder durch die abgehende Wärme der Pyritöfen geheizt werden. Danach ist auch ihre Construction verschieden, und sie müssen alle einzeln beschrieben werden.

1. Bleipfannen mit Oberfeuerung.

Diese Feuerung ist dann am Platze, wenn es weniger auf eine große Reinheit und namentlich auf das Aussehen der Schwefelsäure ankommt, als auf Ersparniß an Brennmaterial und massenhafte Arbeit. Die Säure wird dabei natürlich durch die Flugasche verunreinigt und durch Ruß immer mehr oder weniger gefärbt, so daß sie in England als „brown vitriol“ bekannt ist; für ihre Verwendung zu Sulfat, zu Superphosphat und viele andere sind aber diese Verunreinigungen ganz unwesentlich.

Auf der anderen Seite ist die Verdampfung durch Oberfeuer eine sehr günstige und schnelle, weil nicht nur die heißen Gase unmittelbar mit der Säure in Berührung kommen und ihre Wärme derselben viel besser mittheilen können, als wenn sie durch Metallwände davon getrennt sind, sondern auch die dabei ent-

stehenden Dämpfe durch den Zug sofort entfernt werden, was nach alten Erfahrungen ungemein günstig für die Verdampfung ist. Ferner werden die mit Oberfeuer versehenen Pfannen bei zweckmäßiger Construction viel weniger angegriffen, als die von unten geheizten, und namentlich ist die Gefahr des Durchbrennens durch Unvorsichtigkeit der Arbeiter eine viel geringere.

Was den Verlust an Säure beim Verdampfen betrifft, so sind Versuche darüber bei Pfannen mit Oberfeuer nicht bekannt geworden; wahrscheinlich dürfte er etwas größer als bei von unten geheizten Pfannen sein. Nach Hasenclever (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. V, S. 504) sollen diese „Abdampföfen“ an vielen Orten wieder außer Betrieb gesetzt worden sein, weil sehr leicht Ueberhitzung der Säure stattfindet, und mit den Feuerungsgasen viel Schwefelsäure fortgehen kann. In England, wo man wohl die Pfannen mit Oberfeuer zweckmäßiger construirt hat, als in den von Hasenclever angedeuteten Fällen, hat man sie aus diesem Grunde wohl nie zu entfernen gebraucht.

Die Pfannen mit Oberfeuer eignen sich nach Obigem besonders für größere Soda- und Düngerfabriken, oder zum Verkauf an solche, weniger dagegen für anderweitige Verkaufssäure. Sie waren in England bei weitem allgemeiner verbreitet, als die Unterfeuer-Pfannen sind aber überall, wo es Glover-Thürme giebt, überflüssig geworden.

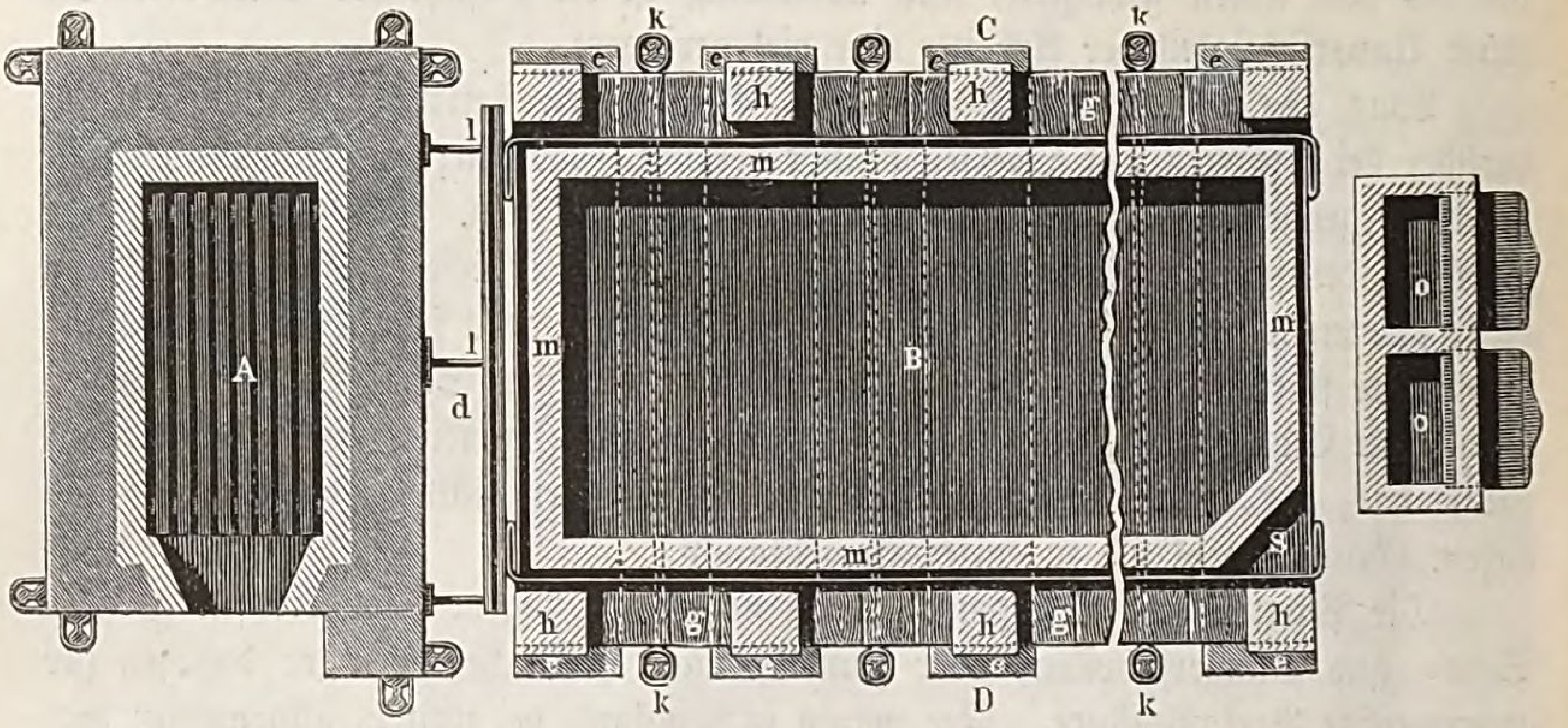
Eine Oberfeuer-Pfanne von Godin zu Stollberg ist zuerst 1865 beschrieben worden (Annales des mines 1865, p. 344; Wagner's Jahresber. f. 1866, S. 114); sie war nur 1,85 m lang, 1,25 m breit und 0,28 m hoch, also nur für ganz kleinen Betrieb berechnet. Eine große Pfanne von der in England gebräuchlichen Construction ist vom Verfasser dieses 1871 beschrieben worden (Dingl. Journ. CCI, S. 352), wobei die Zeichnung sehr undeutlich ausgefallen ist; es ist deshalb hier eine neue Zeichnung und Beschreibung gegeben.

Vorbemerkt muß werden, daß selbstverständlich jede Pfanne mit Oberfeuer immer vor der directen Berührung des Bleies mit dem Feuer geschützt sein muß, oder wenigstens so gekühlt sein muß, daß das Blei nicht schmelzen kann. Das erste Mittel dazu ist, daß man die Pfanne immer auf gleichem Niveau hält, und zwar fast voll, so daß nur ein hinreichend hoher Rand bleibt, um Ueberkochen zu verhindern. Auch wird die Säure daraus bei irgend rationeller Arbeit nie abgelassen, außer für Reparaturen, sondern da die concentrirte Säure schwerer ist und auf den Boden sinkt, so wird sie von dort continuirlich abgezogen, und oben continuirlich frische Säure eingelassen, so lange die Concentration fortgeht. Immerhin muß dann noch der freibleibende Rand der Pfanne geschützt werden, namentlich an der Feuerbrücke, und in vielen englischen Fabriken fand sich zu diesem Zwecke ein Rohr angelöthet, durch welches continuirlich kaltes Wasser floß. Diese Einrichtung ist jedoch nicht empfehlenswerth, weil dabei leicht ein Lecken eintritt, und außerdem das Heben des Wassers immer etwas Geld kostet, und folgende Einrichtung ist bei weitem vorzuziehen.

Fig. 221 zeigt eine Vorderansicht, Fig. 222 einen Querschnitt und Fig. 223 (a. f. S.) einen Grundriß einer Pfanne mit Oberfeuer. Der Feuerraum *A* (0,60 m × 1,2 m) ist ganz für sich erbaut und steht mit der Pfanne *B* selbst nur durch das Gewölbe *a* und durch die auf der Feuerbrücke *b* aufliegende, 60 cm lange

Chamottefliesen *c* in Verbindung; letztere liegen mit 15 cm auf *b* auf, und da der Raum *d* zwischen *A* und *B* 30 cm beträgt, so ragen die Fliesen noch 15 cm

Fig. 221.



nach *B* hinein. Die Feuerung in *A* ist hier als ganz einfacher Planrost gezeichnet, kann aber natürlich in rationeller Weise ausgeführt werden, und war in einigen

Fig. 222.

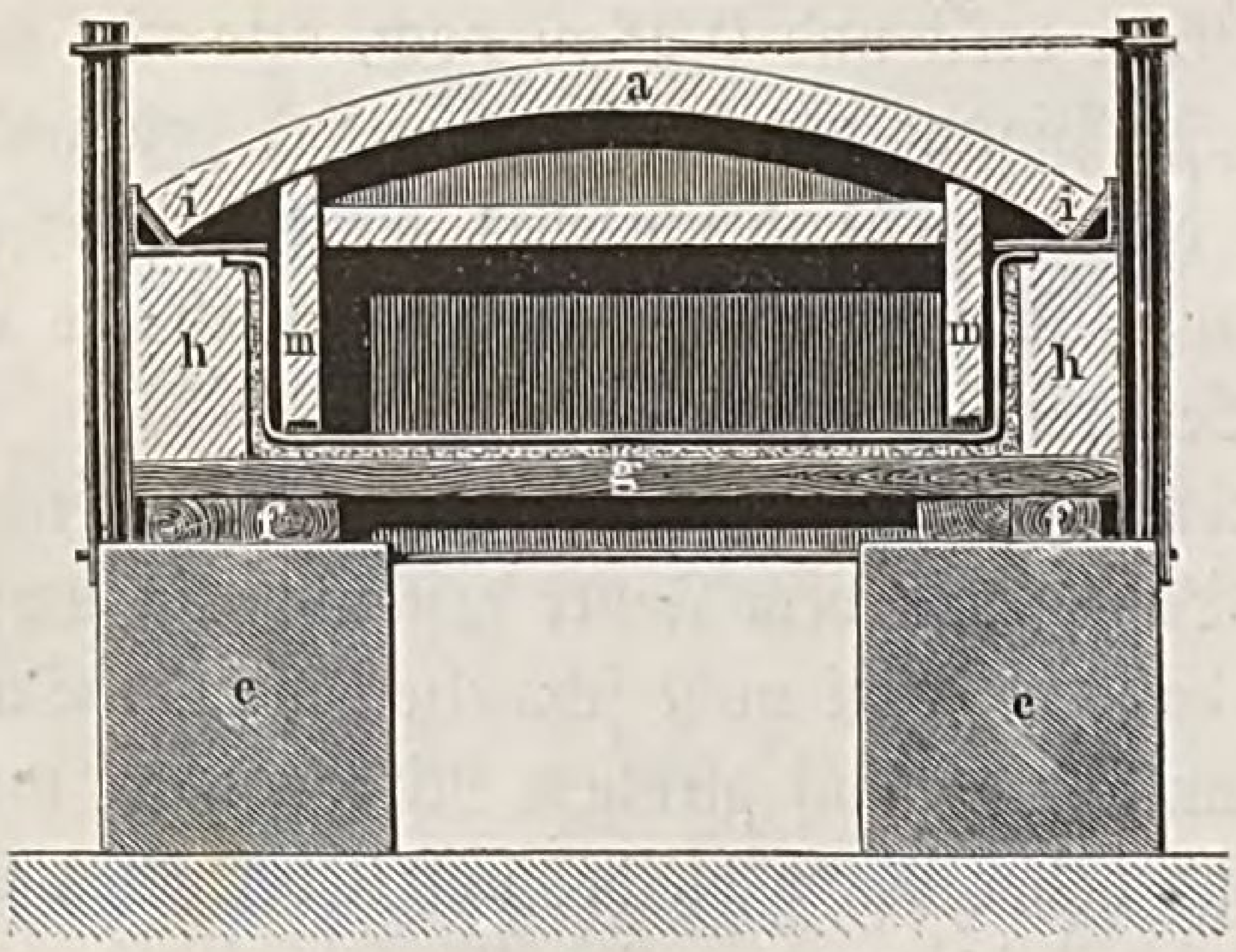


Fig. 224.

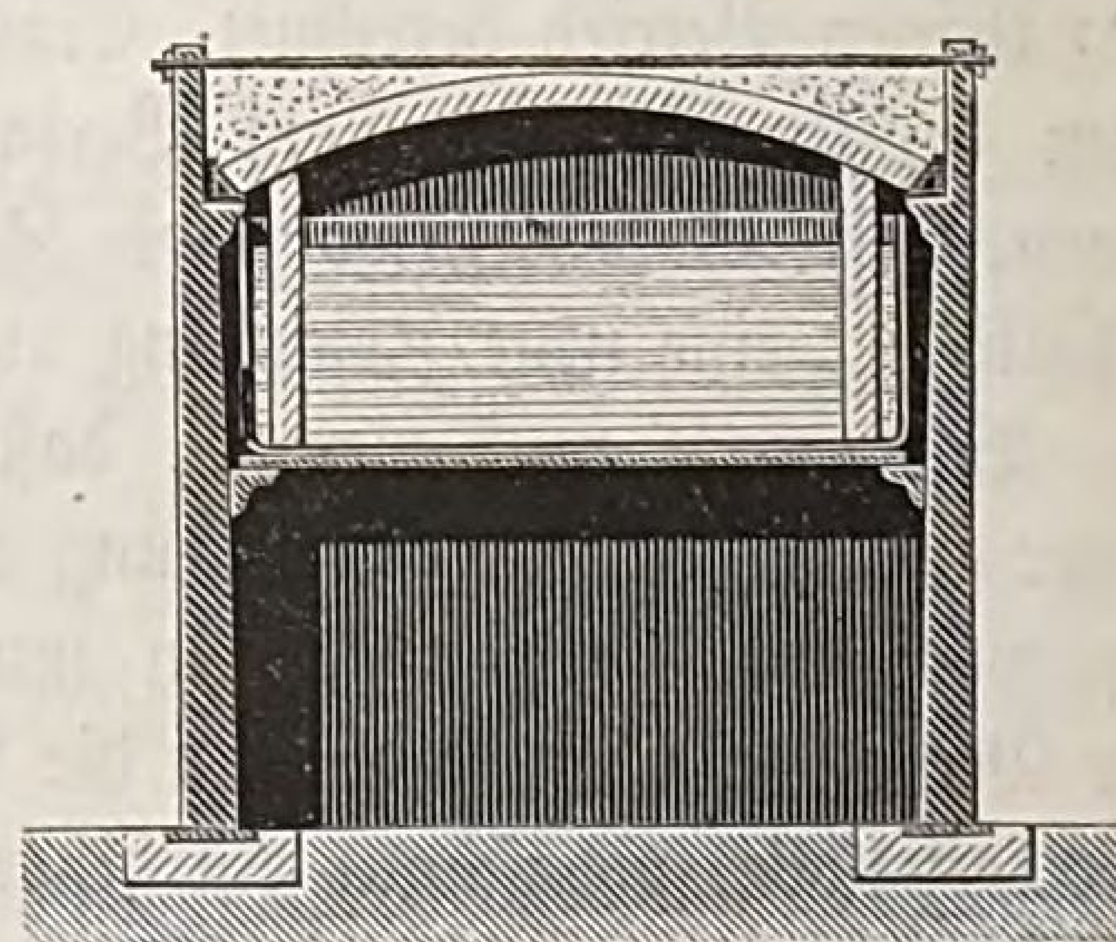
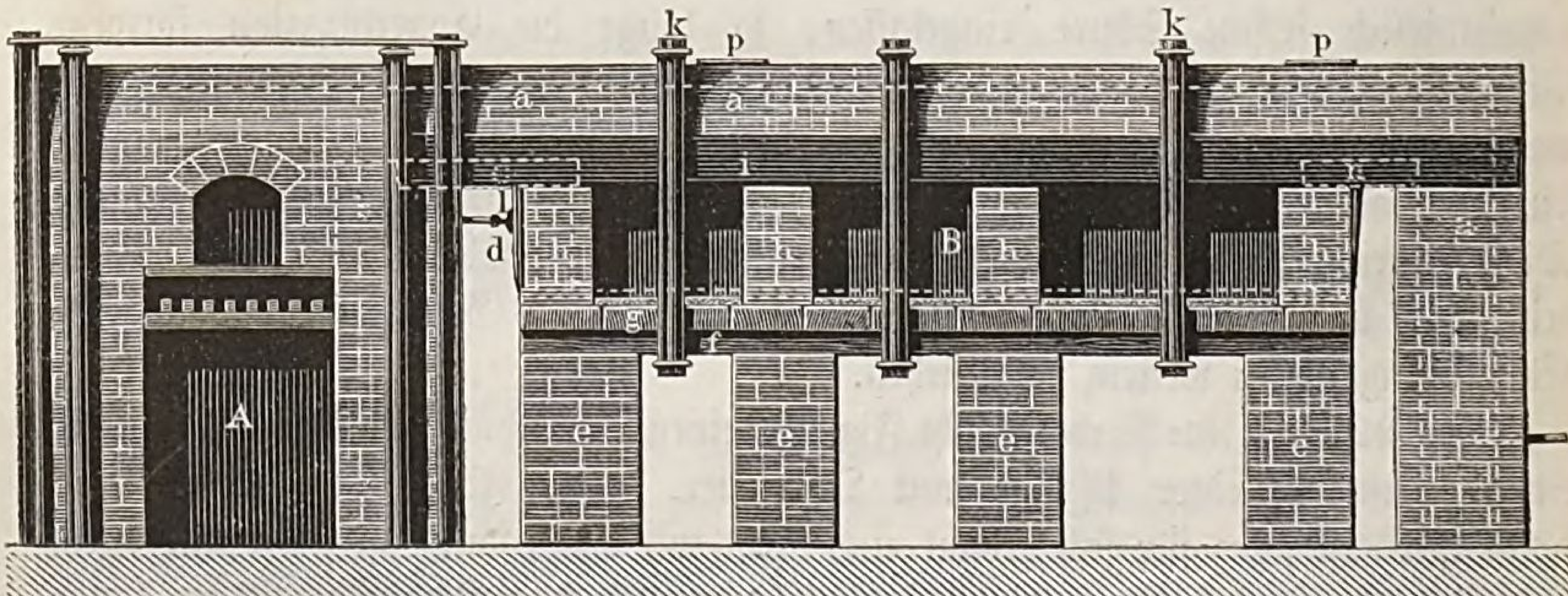


Fig. 223.



Fabriken durch Gasfeuerung ersetzt. Jedenfalls schützt der Luftcanal bei *d* vor jedem schädlichen Einfluß der Hitze des Feuerraumes selbst auf die Pfanne, und es kommt nur deren Flamme in Betracht.

Die Pfanne *B* nun ist immer aus einer einzigen Bleitafel von 6 mm Stärke gemacht (zuweilen sogar bis 12 mm), und die Ecken sind nicht durch Ausschneiden, sondern durch Umbiegen dargestellt, wie es Fig. 221 deutlich zeigt. Da Blei von dieser Stärke nicht leicht kalt gebogen werden kann, so macht man längs der vorgezeichneten Biegungsstelle ein Feuer aus Hobelspänen an, natürlich vorsichtig genug, um ein Schmelzen zu vermeiden; das Blei erweicht dabei so sehr, daß es mit Leichtigkeit gebogen werden kann. Die Pfanne ist auf Mauerpfeilern *ee* fundirt, welche ganz frei stehen, so daß der Raum dazwischen und unter der Pfanne stets zugänglich ist. Auf diesem liegen starke hölzerne Längsschwellen *ff* und darauf dann, dicht neben einander, als Querschwellen 75 mm starke Bohlen *gg*; diese sind mit einer dünnen Schicht Sand bedeckt, und darauf kommt endlich die Pfanne selbst. Die Pfeiler und Schwellen sind im Grundriß 25 cm auf jeder Seite breiter als die Pfanne selbst und gestatten es, kleine Mauerpfeiler *hh* von $22^1/_2$ cm im Quadrat, das Blei nicht ganz berührend, anzubringen, welche oben durch gußeiserne Querträger *ii* verbunden sind. Diese haben winkelförmigen Querschnitt und dienen als Widerlager für das Gewölbe *a*, welches sonst ganz unabhängig von der Pfanne getragen wird. Freilich sind die Pfeiler *hh* viel zu schwach, um den Seitendruck des Gewölbes aushalten zu können, und dieses wird in der That nur durch die Verankerung *kk* gehalten. Der obere Rand der Bleipfanne ist übrigens rechtwinklig umgebogen und zwischen den Trägern *ii* und dem Mauerwerk der Pfeiler *hh* festgeklemmt; dadurch wird der Pfanne mehr Steifigkeit verliehen. An der Feuerseite, wo die Pfanne doch am heißesten wird und am ehesten nachgiebt, kann man sie durch eiserne Querschienen und Strebestangen *ll* schützen. Eine elegantere, aber etwas theurere Einrichtung ist folgende: statt der Mauerpfeiler *ee* sind gußeiserne Säulen vorhanden, welche etwa in der Mitte ihrer Höhe Console tragen, auf welchen gußeiserne Platten aufliegen, die den Pfannenboden tragen. Dieselben Säulen sind oben durch gußeiserne Querschienen verbunden, welche als Widerlager für das Pfannengewölbe dienen, und schließlich durch Zugstangen zusammengehalten. Fig. 224 wird dies deutlicher machen.

Der eigentliche Schutz der Pfanne gegen die Flamme wird nur durch die trockene Mauer *mm* bewirkt, welche innerhalb der Pfanne rings um ihre Wände herum aus den besten, härtesten, säurefesten Chamottesteinen, oder aus Platten von Steinzeug, aufgeführt ist. An den Längsseiten reicht sie bis oben an das Gewölbe; an der Feuerseite nur bis zur Höhe der Pfanne selbst, und trägt dort die übergreifenden Chamotteplatten *c*; an der Fuchsseite sind ähnliche Platten *n*, welche bis zum Fuchs *o* reichen. Die Mauer *mm* steht etwa 25 mm von den Wänden der Pfanne ab und hat unten Lücken, so daß die Säure frei circuliren kann. Es ist klar ersichtlich, daß das Feuer nirgends das Blei selbst erreichen kann, und zudem ist die Pfanne auch außen durch Luftkühlung geschützt und kann nirgends zum Schmelzen oder auch nur zum Erweichen kommen. Am ehesten geschieht dies noch immer an der Feuerseite, auf welche man also die größte Auf-

merksamkeit verwenden muß. Auf dem Gewölbe sind Mannlöcher *pp* und ein Einfüllrohr, während die concentrirte Säure unten aus der von der Mauer und dem Gewölbe freigelassenen Ecke *s* durch einen Heber continuirlich abgezogen wird; noch besser ist ein Ueberlaufsrohr, welches vom Boden der Pfanne ausgeht und über deren Rand weggeht; seine Oeffnung kann leicht nach Bedürfniß verengt werden. Für die Schonung der Pfanne ist es am besten, wenn die frische, kalte Säure in den der Feuerbrücke zunächst liegenden Theil einfließt und ihn kühler hält, wogegen dann die concentrirte Säure vom Boden des entgegengesetzten Endes der Pfanne, also möglichst kühl, weggenommen wird. Die Säure ist immer noch zu heiß, um direct verwendet zu werden, und kommt daher in flache bleierne, außen mit Eisenschienen oder losem Holzgeripp verstärkte Kühlschiffe, von denen zu gleicher Zeit immer je eines gefüllt und der Inhalt des andern verwendet wird. Findet man, daß die Säure nicht hinreichend concentrirt abfließt, so verstärkt man das Feuer, oder verringert den Zufluß von verdünnter Säure, oder beides zugleich.

Die Breite der Pfannen ist durch diejenige des Walzbleies begränzt, also, wenn man die Seiten mit je 45 cm in Anschlag bringt, etwa 1,5 m. Die Länge ist immer viel bedeutender; selten unter 6 m, aber bis 10 m. Je länger die Pfanne, um so besser wird das Feuer ausgenutzt. Der Consum von Brennmaterial bei diesen Pfannen ist mir nicht bekannt, obwohl ich sie selbst längere Zeit benützt habe; er muß jedenfalls viel geringer als bei Pfannen mit Unterfeuer sein. Bode (Gloverthurm, S. 18) schätzt ihn auf 10 bis 12 Proc. von der 60° Säure, jedoch ohne eigene Erfahrungen darin, bei „mittelguter Steinkohle“. Die Reparaturen sind bei richtiger Anlage der Pfanne erheblich geringer als bei Pfannen mit Unterfeuer, wie das ja in analogen Fällen immer eintritt, und die Leistung ist für gleichen Inhalt viel größer; eine Pfanne von 1,5 m Breite auf 10 m Länge war z. B. völlig ausreichend, um wöchentlich 80 Tonnen 60° Säure aus Kammersäure von 52 bis 54° zu erhalten.

Clough (amerikan. Patent, Wagner's Jahresber. f. 1860, S. 173) hat sogar einen ganz ähnlichen Apparat vorgeschlagen, um Schwefelsäure auf 66° zu concentriren, nämlich eine inwendig durch Mauerwerk vor der Flamme geschützte, und auswendig durch kaltes Wasser abgekühlte Bleipfanne; zu letzterem Zwecke soll sie in einer weiteren Eisenpfanne stehen. E. Kopp macht mit allem Rechte darauf aufmerksam, daß dies schon darum nicht angeht, weil, wenn die Schwefelsäure sich dem Maximum der Concentration nähert, sie reichliche Dämpfe von Säure ausgiebt, und dadurch großer Verlust entstehen muß. Storer will das nicht zugeben (Rep. de chim. appl. III, p. 48); aber wenigstens in Europa hat man solche Pfannen wohl nie gebaut, und schwerlich auch in Amerika.

2. Bleipfannen mit Unterfeuerung.

Diese Pfannen werden meist in kleineren Dimensionen angelegt, als die eben beschriebenen mit Oberfeuerung; der wesentliche Grund davon ist die verschiedene Abnutzung, welche sie erfahren, je nachdem sie dem Feuer mehr oder weniger aus-

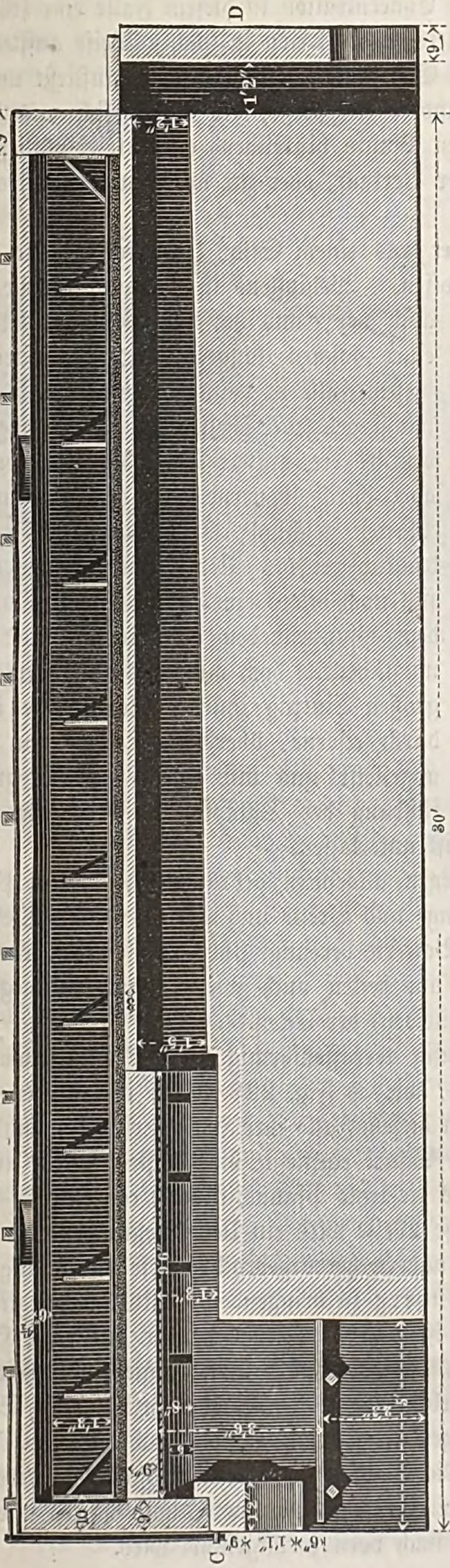


Fig. 225.

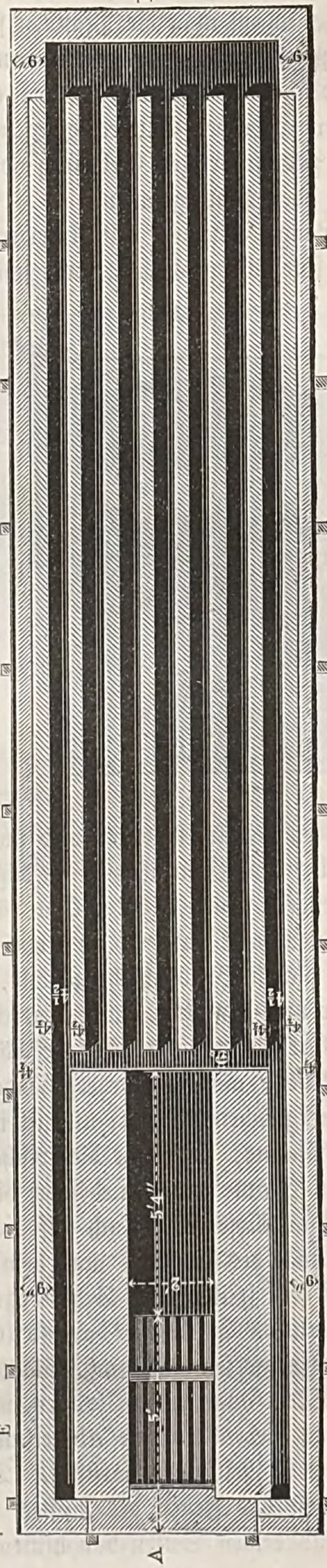
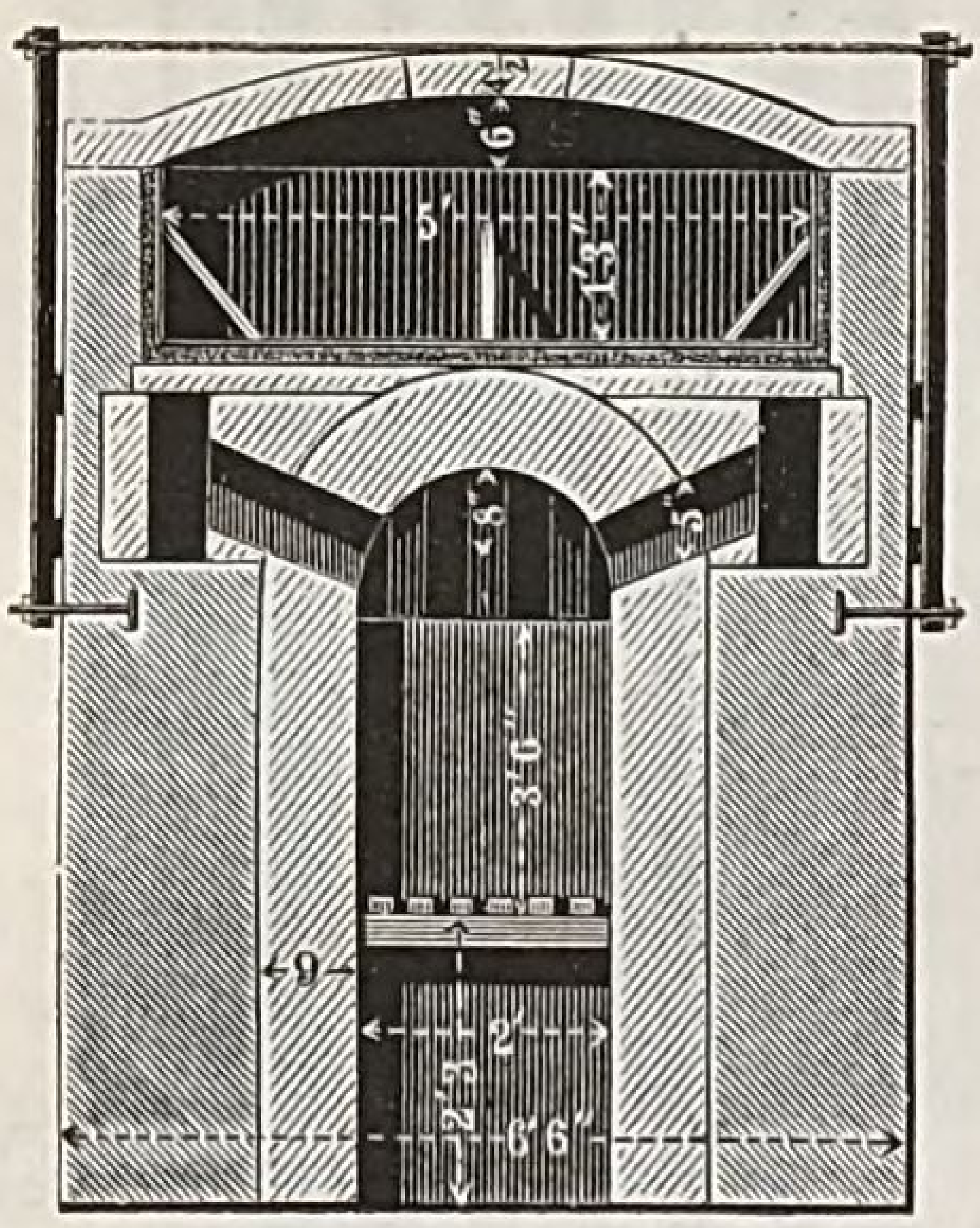


Fig. 226.

gesetzt sind; außerdem ist auch die Concentration in diesem Falle eine sehr regelmäßige, indem man die Pfannen stets in Batterien in solcher Weise aufstellt, daß die schwache Säure in die eine, am Ende der Batterie gelegene, einfließt und dann immer aus einer Pfanne in die andere überfließt, bis sie endlich aus der am anderen Ende der Batterie gelegenen Pfanne hinreichend concentrirt abfließt, entweder zum sofortigen Gebrauch oder Verkauf, oder zur weiteren Concentration in Glas- oder Platingefäßen.

Lange Pfannen mit Unterfeuer aus einem Stück (wodurch an Blei gespart wird) sind übrigens nicht ausgeschlossen. Wenigstens in England kommen solche auch vor, und hat der Verfasser selbst mit einer solchen längere Zeit gearbeitet. In diesem Falle ist dann der erste, dem Feuer zunächst gelegene Theil durch ein Schutzgewölbe, der größere, hintere Theil des Pfannenbodens aber durch thönerne oder (besser) gußeiserne Platten geschützt, wie Figuren 225 bis 227 deutlich zeigen. Ueber den letzteren befindet sich noch öfters eine dünne Schicht Sand, um dem Pfannenboden die Wärme gleichförmig mitzutheilen; doch muß dies der Wärmeleitung großen Eintrag thun. Die Pfanne ist hier durch eiserne, überbleite Stützen im Innern abgesteift und mit einem Gewölbe zur Abführung der Dämpfe ins Freie oder in die Kammern bedeckt; letzteres wird meist unterlassen.

Fig. 227.

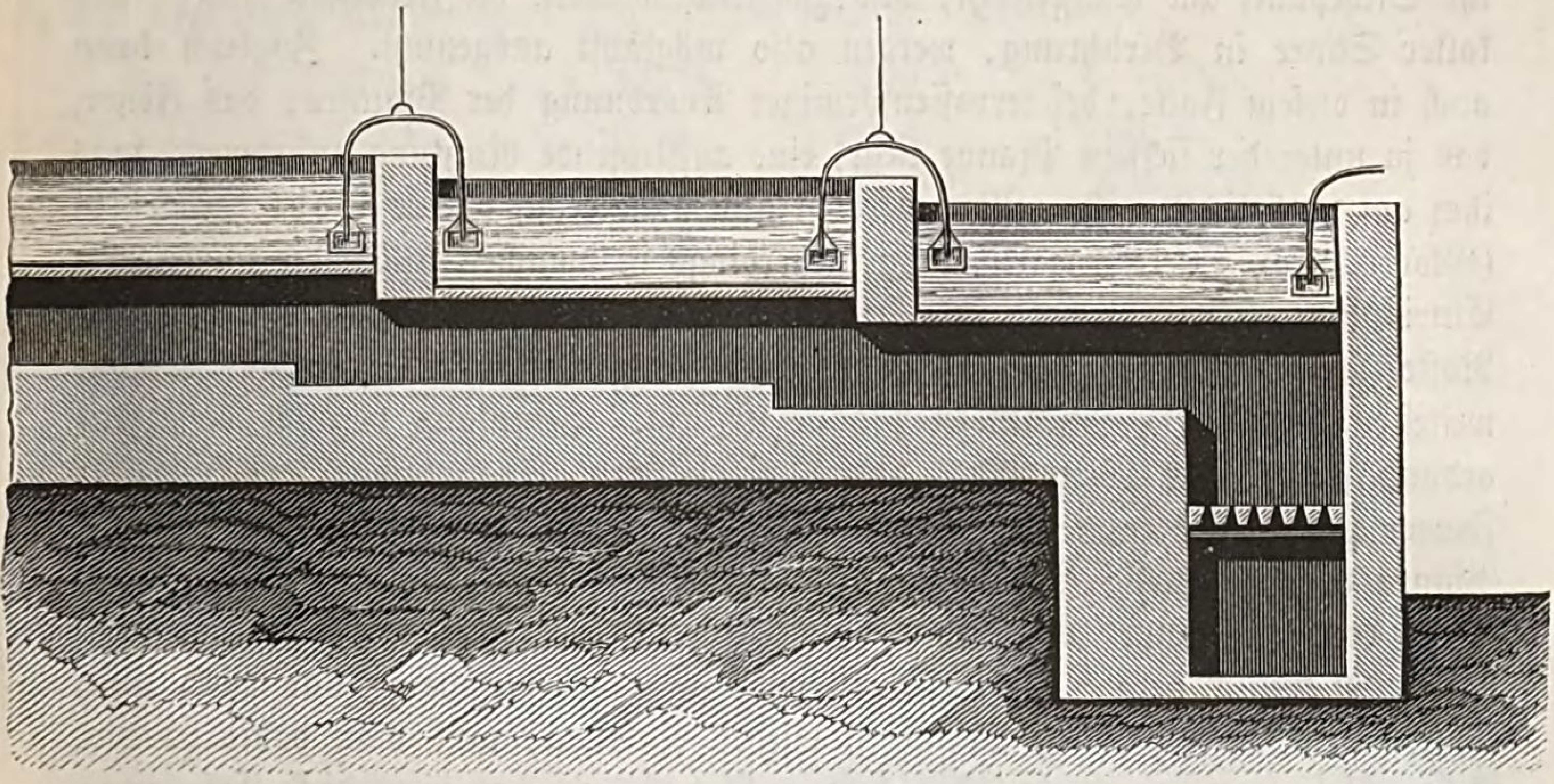


Auf dem Continent ist es dagegen allgemein gebräuchlich, kleinere Pfannen anzuwenden, von 1,5 bis 2,0 m Länge und Breite und 0,3 bis 0,4 m Tiefe, von denen meist vier bis sechs zu einer Batterie vereinigt sind. Sie werden aus 6 bis 7 mm dickem Bleiblech hergestellt, am besten auch wieder durch Aufbiegen der Ränder und Umfalten (nicht Ausschneiden) der Ecken.

Ihre Aufstellung ist sehr häufig terrassenförmig, jede Pfanne etwa 6 cm tiefer stehend als die vorhergehende, wie es Fig. 228 zeigt; in anderen Fällen aber auf gleichem Niveau; nur ist in diesem Falle ihre Höhe verschieden, und zwar ist die Pfanne, in welche die frische Säure einfließt, die höchste (0,4 m) und jede folgende Pfanne etwas niedriger, bis die letzte Pfanne, für die concentrirte Säure, nur 0,3 m Tiefe hat. Auch auf diese Weise wird ein Ueberfließen der Säure von einem Ende des Systems nach dem andern hervorgebracht; diese Anordnung findet sich auf dem später nach Schwarzenberg zu bringenden Blatte, wo zugleich die Concentration in Platin dargestellt ist. Bräuning (Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen im preuß. Staate 1877, S. 142, Taf. V) giebt eine Zeichnung der zu Oker fungirenden Pfannen, welche eigentlich nur eine einzige, durch Scheidewände in sieben einzelne Abtheilungen in gleicher Höhe und gleichem Niveau getrennte Abtheilungen vorstellt. Die Construction bietet nichts Besonderes dar, außer daß das Feuer des Rostes im Centrum von vorn nach hinten und dann wieder an beiden Seiten von hinten nach vorn zurückgeführt wird.

Zum Ueberleiten der Säure aus einer Pfanne in die andere dienen meist continuirlich wirkende Becher-Heber, wie das z. B. aus Fig. 228 ersichtlich ist. Da jedoch solche Heber, bei dem sehr langsamen Strome und dem geringen Niveauunterschiede, leicht durch Eintreten von Luftblasen versagen, so sollte man unbedingt

Fig. 228.



außerdem noch einen Ueberlaufsschnabel von jeder höheren in die tiefere Pfanne haben, um dem Ueberlaufen über den Pfannenrand vorzubeugen. Noch besser ist es, statt des Hebers die auf der Zeichnung von Bode (s. u.) angewendete Einrichtung zum Ueberlaufen anzubringen, wobei Ablaufröhren mit in die nächste Pfanne übergreifendem Schnabel in jeder Pfanne angebracht sind, welche die Säure immer vom Boden der Pfanne wegnehmen und in die nächste Pfanne oben abliefern, also gerade so, wie es am rationellsten ist. Zwar bemerkt Schott (Zeitschr. f. d. chem. Großgew. I, S. 82), daß diese Einrichtung wegen zu geringer Haltbarkeit der Löthungen gegenüber der heißen Säure in der Praxis auf die Dauer nicht auszuführen sei, aber man muß in der betreffenden Fabrik wirklich einen Bleilöther haben, der sein Handwerk nicht versteht, und der sicher nicht die sehr viel complicirteren Constructionen ausführen könnte, welche in diesem Werke aus jahrelanger Praxis angeführt und gezeichnet sind.

In die erste (schwache) Pfanne läuft die Kammersäure in regulirtem Strahl ein, und aus der starken Pfanne ohne besondere Regulirung ab; man muß eben den Einlauf so stellen, daß der Auslauf stark genug bleibt.

Die Pfannen sind immer durch gußeiserne Unterlagen gestützt und vor der unmittelbaren Wirkung des Feuers geschützt; am Feuerende sind diese Gußplatten dicker als weiter unten; nach Schwarzenberg (S. 441) nimmt die Dicke von 5 cm bis auf 2 cm ab. Häufig wird übrigens die erste Pfanne, unter welcher sich der Feuerherd selbst befindet, durch ein Gewölbe vor der Stichflamme geschützt.

Ueber die Anordnung der Pfannen, was ihre Feuerung betrifft, ist man nicht

ganz einig. In bei weitem den meisten Fällen findet man die, entschieden rationellste, Anordnung, daß das Feuer unter der stärksten, respect. niedrigsten Pfanne, angebracht ist und von da nach hinten geht, so daß es die schwächste Pfanne mit frischer Säure zuletzt bestreicht. Dabei herrscht die größte Hitze da, wo sie am meisten nöthig ist, weil die Concentration der stärksten Säure am schwersten und ihr Siedepunkt am höchsten ist, und zweitens kommen die Feuergase zuletzt mit kalter Säure in Berührung, werden also möglichst ausgenutzt. Zugleich kann auch in diesem Falle, bei terrassenförmiger Anordnung der Pfannen, das Feuer, das ja unter der tiefsten Pfanne liegt, eine aufsteigende Richtung annehmen, was ihm am natürlichsten ist. Man versteht also nicht recht, wie es Bode hervorhebt (Gloverthurm, S. 12), warum man neuerdings in manchen Fällen die umgekehrte Einrichtung eingeführt hat, so nämlich, daß die kalte Kammersäure in die dem Roste zunächst liegende Pfanne tritt und die fertige verstärkte Säure aus der am weitesten vom Roste abliegenden Pfanne abfließt. Jedenfalls verstößt diese Anordnung gegen die Grundsätze einer systematischen Ausnutzung der Hitze der Feuerungsgase und kann wohl nur durch das Bestreben erklärt werden, die „starke“ Pfanne vor zu schneller Abnutzung zu schützen, was man aber auch auf anderem Wege erreichen kann. Nach Schott (Zeitschr. f. d. chem. Großgew. I, S. 82) habe man freilich gerade aus diesem Grunde zu Haspe das von Bode (und auch sonst allgemein) empfohlene Verfahren wieder verlassen, weil man dabei zu viel Auswechselungen von Bleigefäßen hatte. Anderwärts hat man diese Erfahrung nicht gemacht, wie mir mehrfach bestätigt worden ist.

Bode giebt die Temperatur und Stärke der Säure bei einem Systeme von sechs Pfannen, wo das Feuer in derselben Richtung wie die Säure ging, und fand sie wie folgt:

	Einlauf	1. Pf.	2. Pf.	3. Pf.	4. Pf.	5. Pf.	6. Pf.	
a	25° C.	112°	150°	160°	148°	145°	143°	Temp.
	51° B.	52°	54°	56°	57½°	59°	60°	Stärke
b	24° C.	110°	145°	156°	145°	142°	142°	Temp.
	51° B.	52°	53½°	55½°	57½°	59°	60°	Stärke.

Er macht mit vollem Recht darauf aufmerksam, daß hier die dritte Pfanne am heißesten ist (und auch, neben der sechsten, am häufigsten erneuert werden muß), daß also die Feuergase von da ab sehr schlecht ausgenutzt werden. Nach seiner Erfahrung verbrauchte dieses System 20 Theile und mehr mittelmäßiger Steinkohle auf 100 60° Schwefelsäure, dagegen bei der rationelleren Anlage, wo das Feuer der Säure entgegenkommt und welche unten dargestellt ist, nur 15 bis 16 Theile derselben Kohle, im Durchschnitt mehrerer Jahre. Dabei kann man per 1 qm Pfannenboden etwa 500 kg verstärkte Säure von 60° B. rechnen, auf das ganze gezeichnete Pfannensystem also in 24 Stunden bis 6500 kg Säure.

Bei einem ähnlichen System von vier Pfannen fand Bode:

Zulauf	1. Pfanne	2. Pfanne	3. Pfanne	4. Pfanne
20° C.	52° C.	78° C.	120° C.	138° C.
50° B.	—	—	—	60° B.,

bei drei Pfannen, durch Abhitze von Kiesöfen erwärmt:

Zulauf (vorgewärmt)	1. Pfanne	2. Pfanne	3. Pfanne
70° C.	105° C.	128° C.	147° C.
57° C.	92° C.	106° C.	125° C.
50° B.	—	—	60° B.

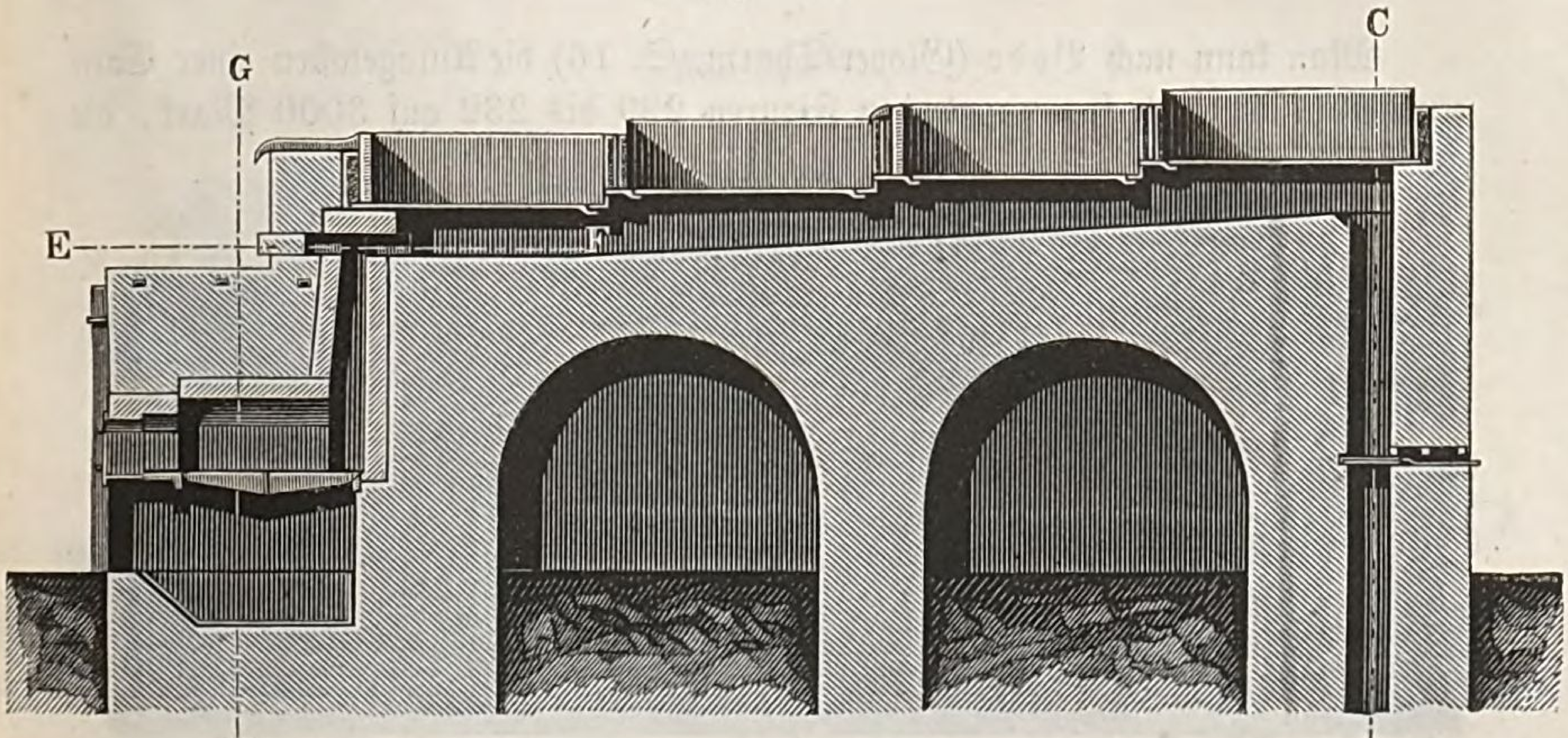
Bei drei durch Abhitze eines Platinkessels geheizten Pfannen:

	Zulauf	1. Pfanne	2. Pfanne	3. Pfanne
a)	18° C.	86° C.	118° C.	130° C.
	56½° B.	57° B.	57½° B.	58½° B.
b)	20° C.	90° C.	120° C.	132° C.
	56° B.	57° B.	57½° B.	58½° B.

Nach Hasenclever (Berl. Ber. V, S. 504) arbeitet man überhaupt zweckmäßig in diesen Pfannen mit dem Thermometer, um jeder Gefahr vorzubeugen.

Die Figuren 229 bis 232 geben das eine von Bode gezeichnete und in der Praxis ausgeführte Pfannensystem wieder. Dabei ist sogenannte Vorfeuerung

Fig. 229.



vorhanden, um die erste Pfanne zu schützen. Noch günstiger scheint die ebenfalls von Bode gezeichnete Construction, ohne Vorfeuerung, aber mit Schutzgewölbe, zu wirken, welche in Figuren 233 bis 236 wiedergegeben ist, und wobei auf 11 qm Pfannenfläche, mit 0,6 qm Rostfläche, in 24 Stunden 5000 kg 60° Schwefelsäure mit einem Aufwande von 12 bis 14 Proc. schlesischer Steinkohle erhalten werden. Die Figuren 233 bis 234 zeigen eine Abänderung der Feuerung, wobei nach Fairnbairn's System zwei getrennte Roste vorhanden sind; die Feuergewölbe gehen hier bis unter die zweite Pfanne.

Nach Scheurer-Kestner (Wurtz, Dict. d. Chemie III, S. 159) kann man schon mit vier Pfannen von je 2 m Länge auf 1,2 m Breite die Wärme der Feue-

rung so ausnutzen, daß man in 24 Stunden darin ein Quantum Schwefelsäure, entsprechend 3000 kg SO_4H_2, von 51° auf 62°, mit einem Aufwande von nur 500 kg Steinkohlen concentriren kann.

Fig. 230.

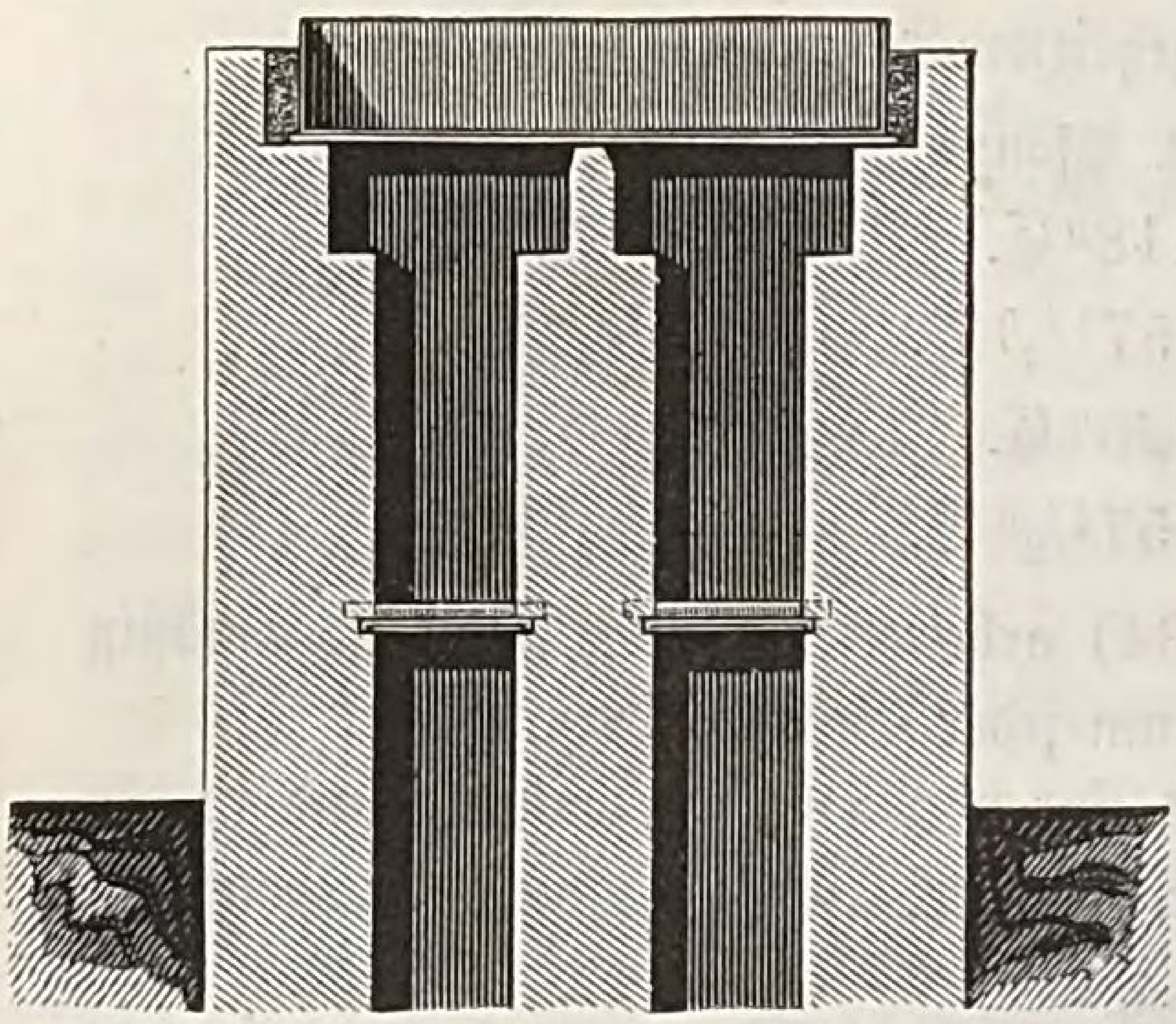
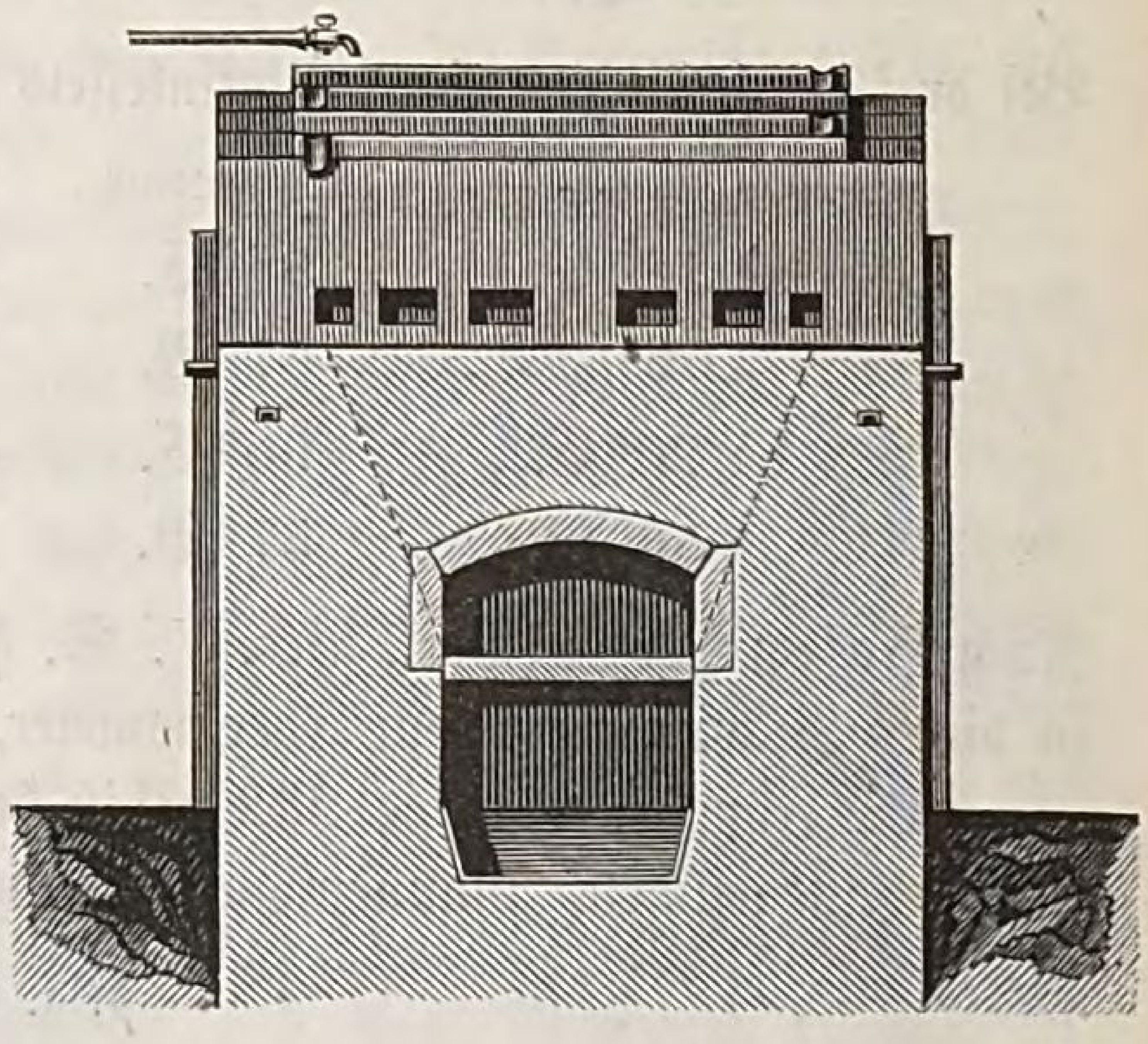
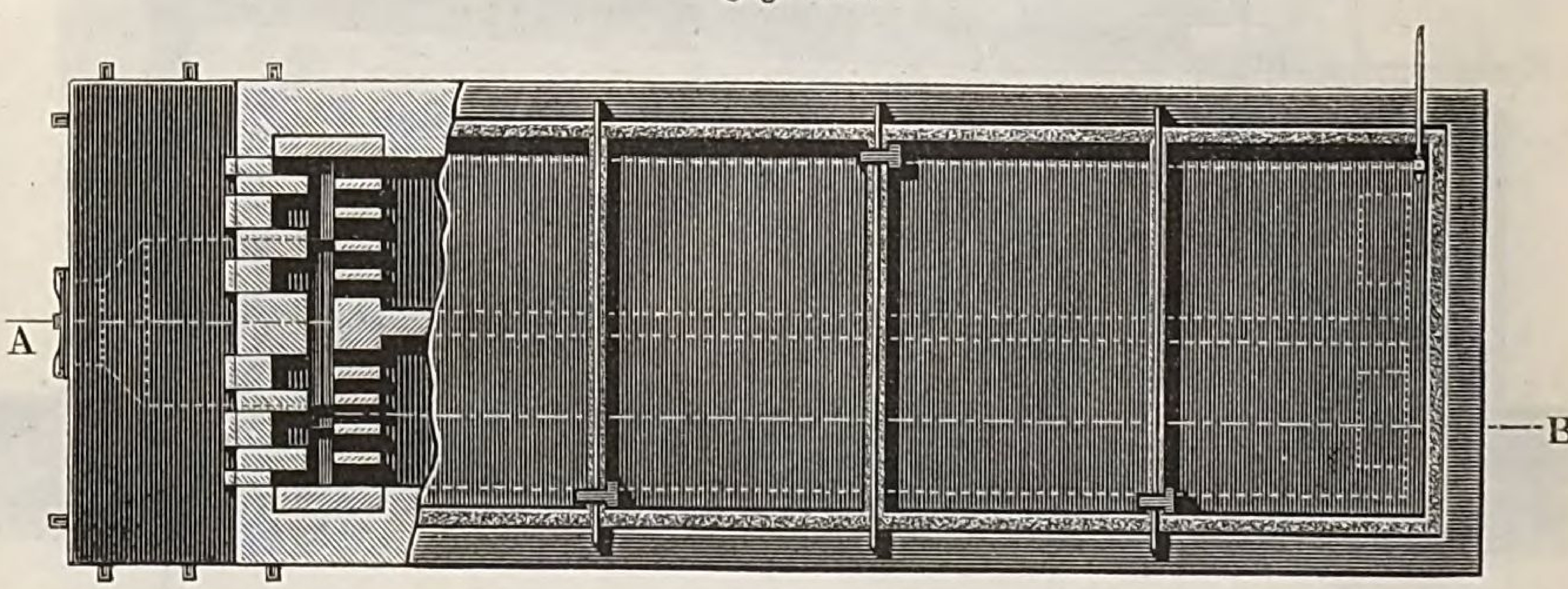


Fig. 232.



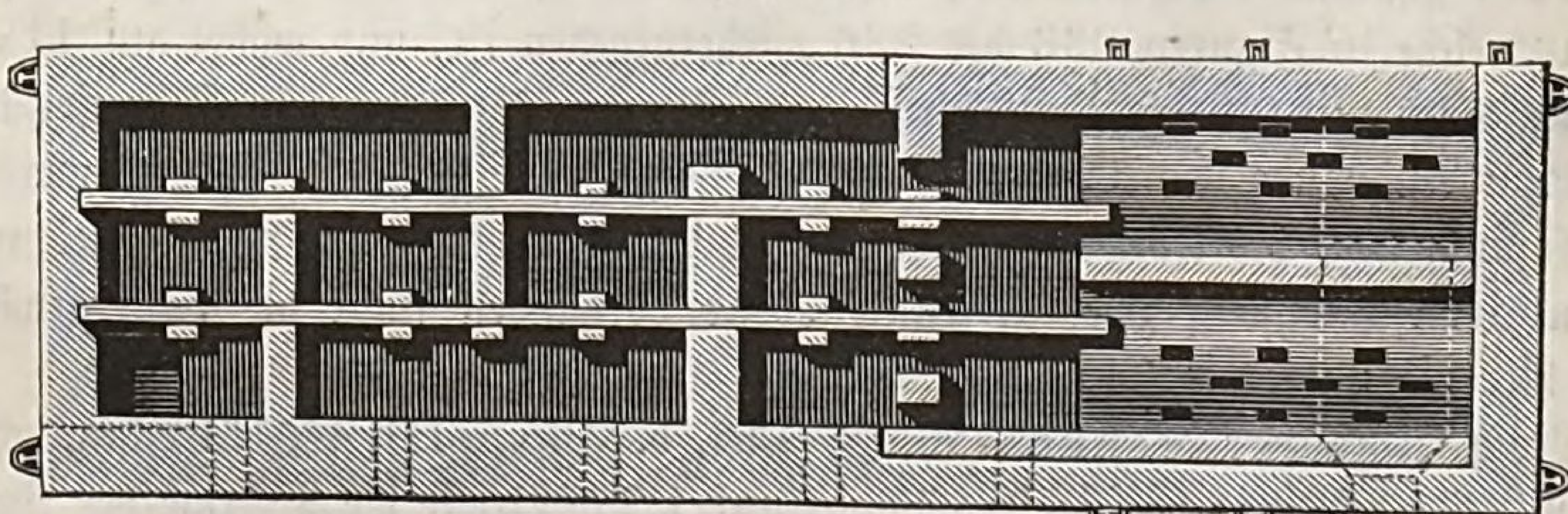
Man kann nach Bode (Glover-Thurm, S. 16) die Anlagekosten einer Concentration mit Unterfeuer nach den Figuren 229 bis 232 auf 3000 Mark, die

Fig. 231.



Kosten für Abnutzung und Instandhaltung des Apparates auf 12 Proc. des Neuwerthes setzen, und jährlich auf 280 bis 300 Betriebstage rechnen, so daß die Kosten der Abdampfung per 50 kg 60° Säure sich folgendermaßen stellen:

Fig. 233.



7½ kg Steinkohle à 70 Pf. per Ctr.	10,05 Pf.
Lohn	6,00 „
Abnutzung und Instandhaltung	1,25 „
zusammen	17,30 Pf.

Fig. 234.

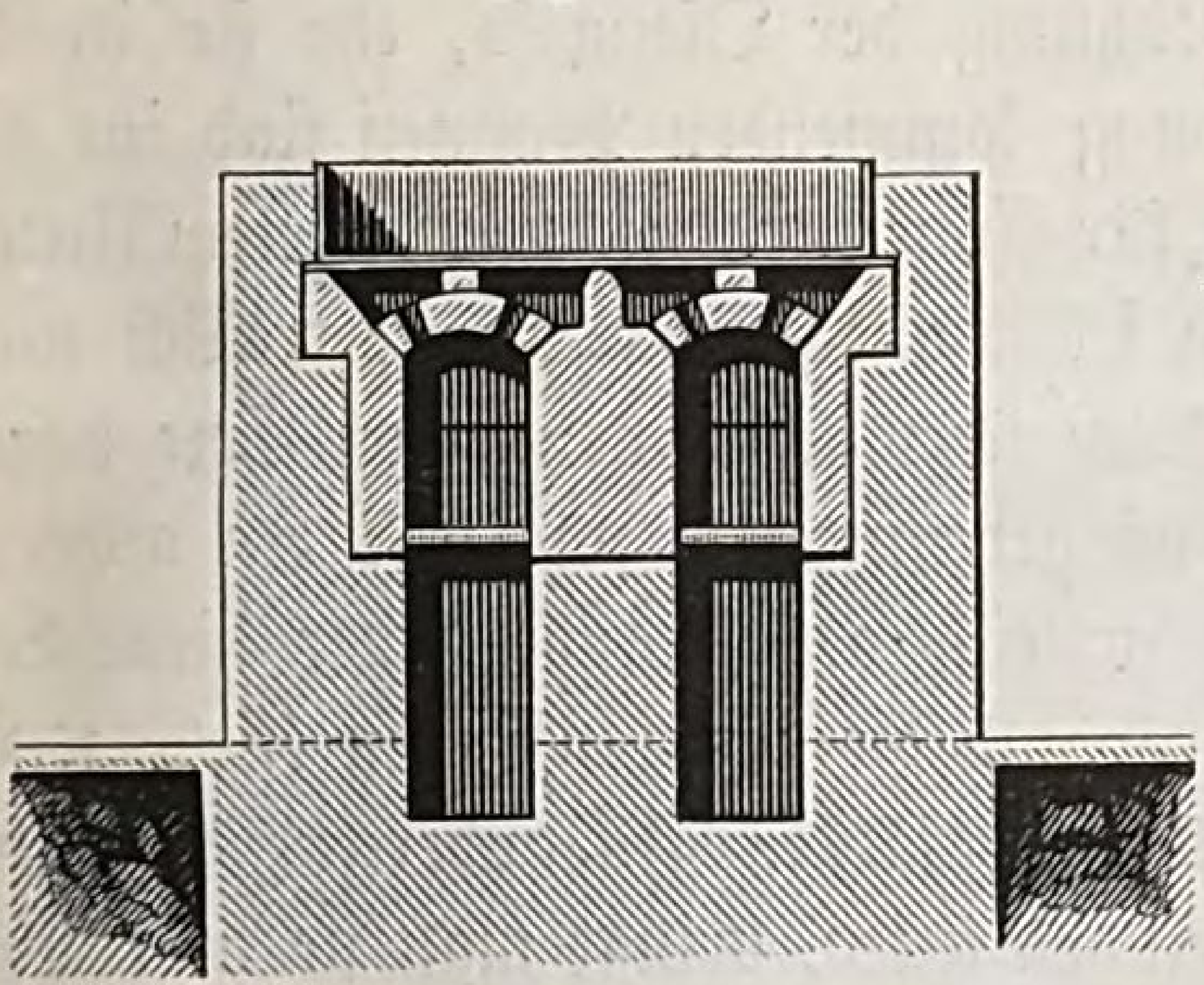


Fig. 235.

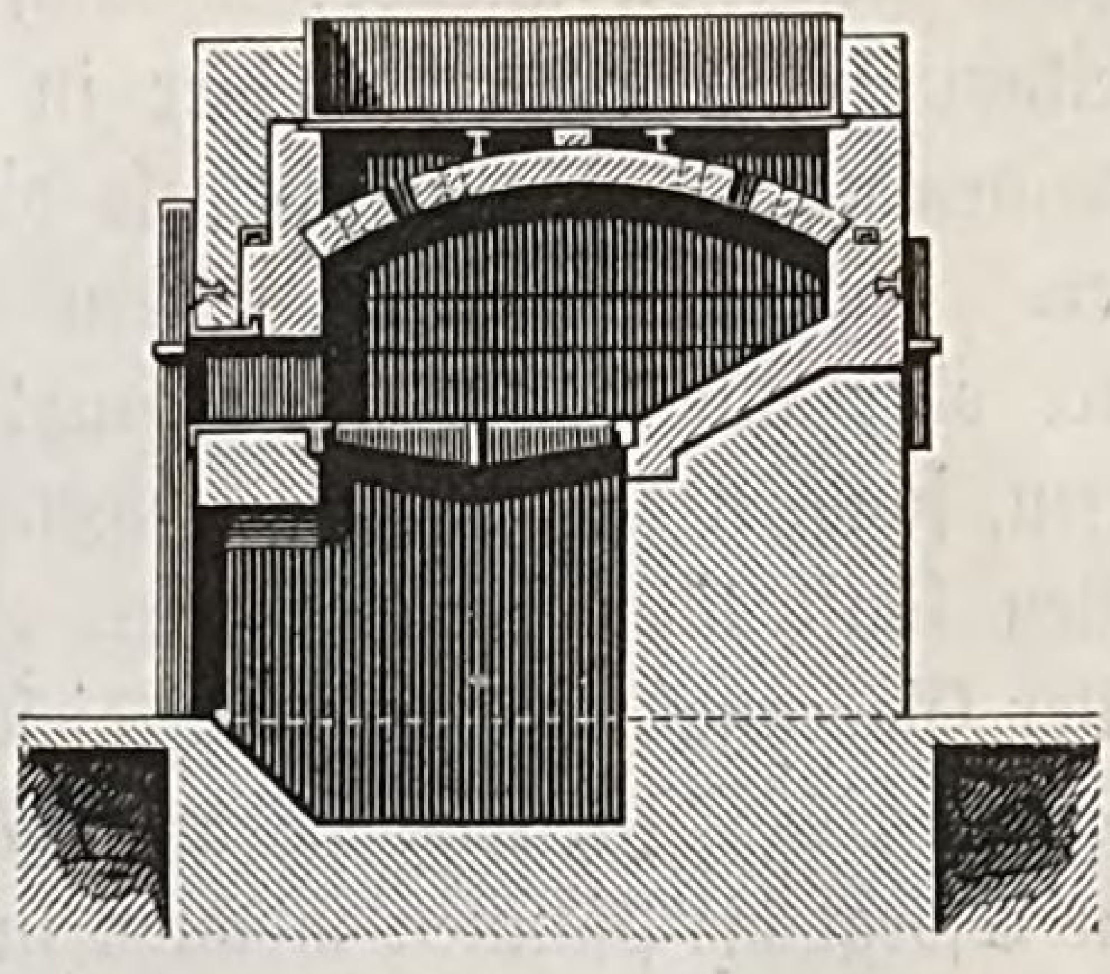
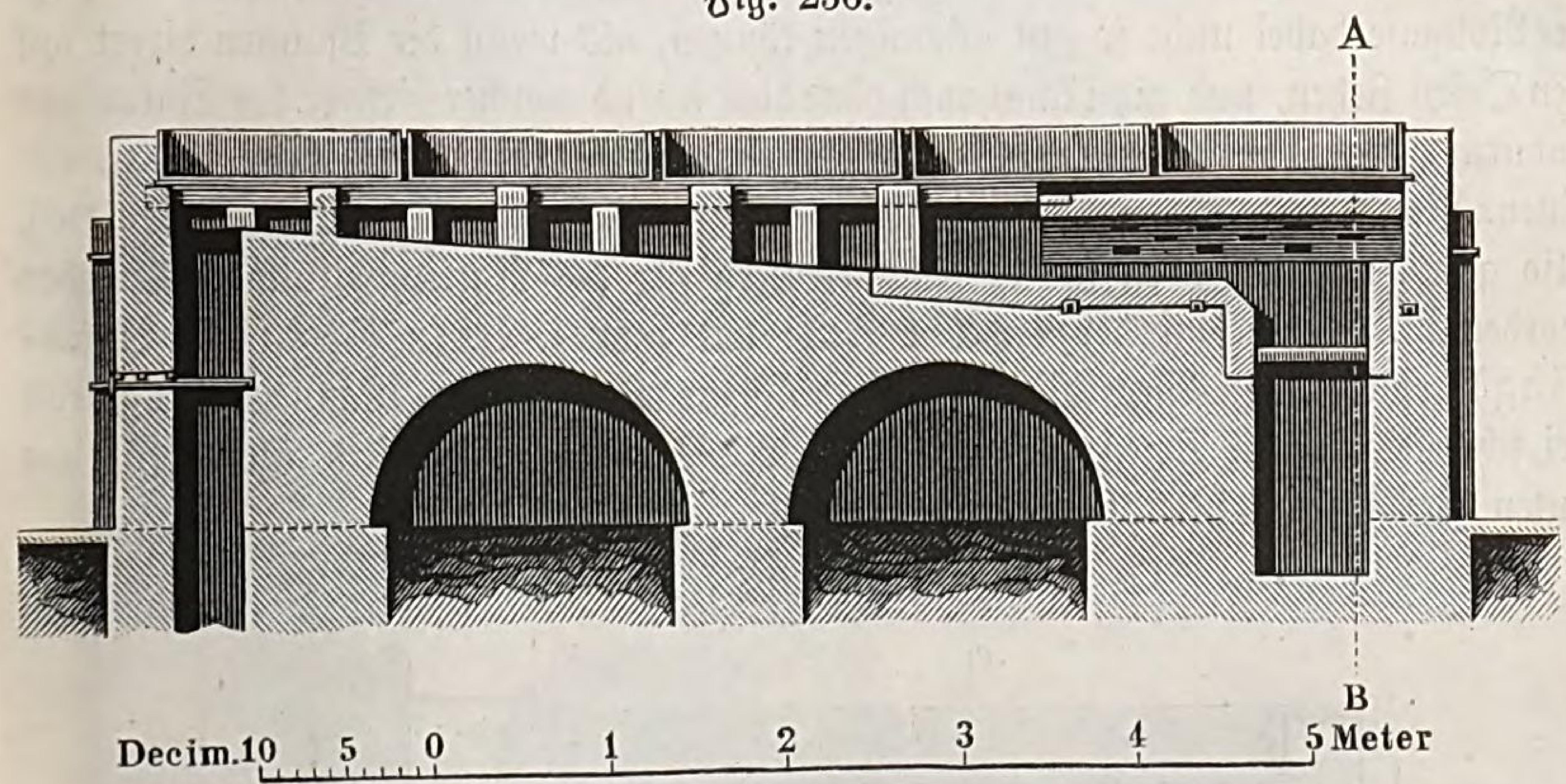


Fig. 236.



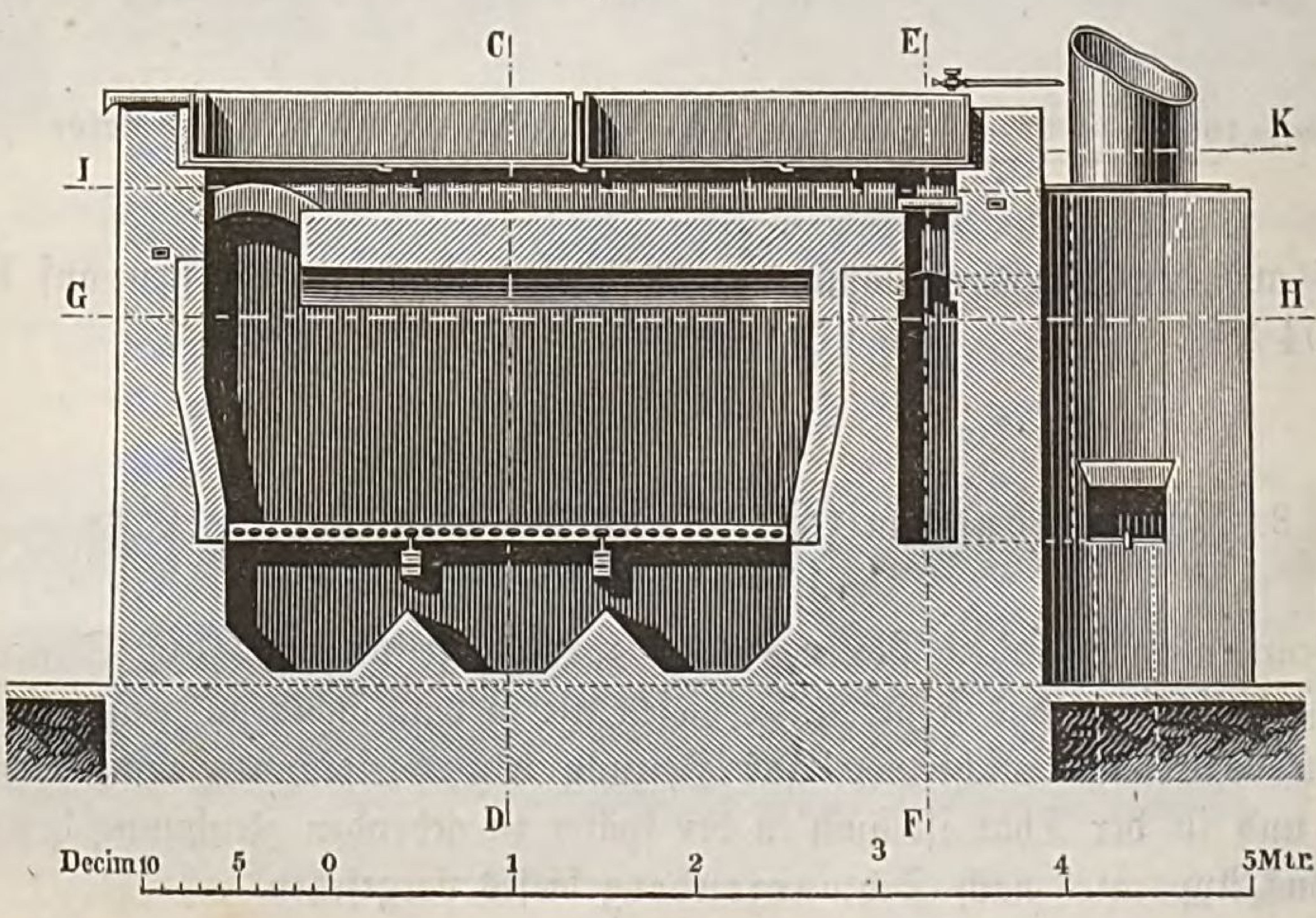
In vier aus der Praxis entnommenen Beispielen kamen die Kosten auf 13,72 bis 16,04 Pf.

3. Bleipfannen mit Feuerung durch abgehende Hitze.

Wenn in einer Fabrik Platinapparate zur Darstellung von 66° Säure vorhanden sind, so kann das Feuer unter diesen nie so vollständig ausgenutzt werden, daß man die Abhitze nicht noch zur Heizung von Bleipfannen mit verwenden könnte, und in der That ist auch in der später zu gebenden Zeichnung des Concentrations-Apparates nach Schwarzenberg dieses vorgesehen.

Einer allgemeineren Anwendung fähig und quantitativ viel wirksamer ist die Benutzung der abgehenden Hitze von Pyritbrennern, respect. Schwefelöfen, zur Verstärkung der Kammersäure. Wo kein Glover-Thurm vorhanden ist, welcher diese abgehende Hitze in anderer, und allerdings noch vortheilhafterer Weise zu Nutze macht, scheint dieses Verfahren sicher das rationellste, da auch hier dieselbe Operation, welche die Verstärkung der Schwefelsäure bewirkt, zugleich eine andere nützliche Function ausübt, nämlich die Abkühlung der Ofengase, ehe sie in die Bleikammern gehen. Die hier in Anwendung kommenden Pfannen sind im allgemeinen ganz ebenso gebaut, als diejenigen für Concentration mit directem Unterfeuer. Sie sind meistens auf den Pyritöfen selbst angebracht, wo sie freilich nicht direct oder nur durch eine Eisenplatte geschützt über dem brennenden Erze liegen dürfen, sondern durch ein Ziegelgewölbe davon getrennt sein müssen. In anderen Fällen läuft über den Pyritöfen erst ein, zugleich als Staubkammer dienender, breiter Gascanal, und erst auf diesem befinden sich die Säurepfannen (siehe z. B. Malétra's Ofen, Fig. 76 und 77, S. 193 und 194). In anderen Fällen, wo man besorgt die Pfannen möchten in die Pyritöfen lecken, bringt man sie nicht über diesen, sondern erst auf der Verlängerung des Gascanals an; Hasenclever (Hofmann's Bericht I, S. 186) räth sogar, gleich noch einen zweiten Gascanal anzulegen, den man bei Reparaturen der Pfannen benutzen kann. Man wird freilich die Hitze der Röstgase dabei nicht so gut ausnutzen können, als wenn die Pfannen direct auf den Oefen stehen, und man kann auch ohne dies irgend welcher Gefahr des Einlaufens dadurch vorbeugen, daß man die Eisenplatten, auf welchen die Pfannen ruhen, mit einem Rande und einem Ausflußrohre versieht (Bode, Glover-Thurm, S. 90), also ganz, wie dies oben für die Salpeteröfen für das Natriumbisulfat beschrieben worden ist. Aber auf der anderen Seite hat man z. B. in Oker (nach Bräuning) bemerkt, daß durch die auf den Rostöfen angebrachten Pfannen, wenigstens bei schwefelärmeren Erzen, den Oefen mehr Wärme entzogen wird, als es für den guten Verlauf des Röstprocesses zulässig ist.

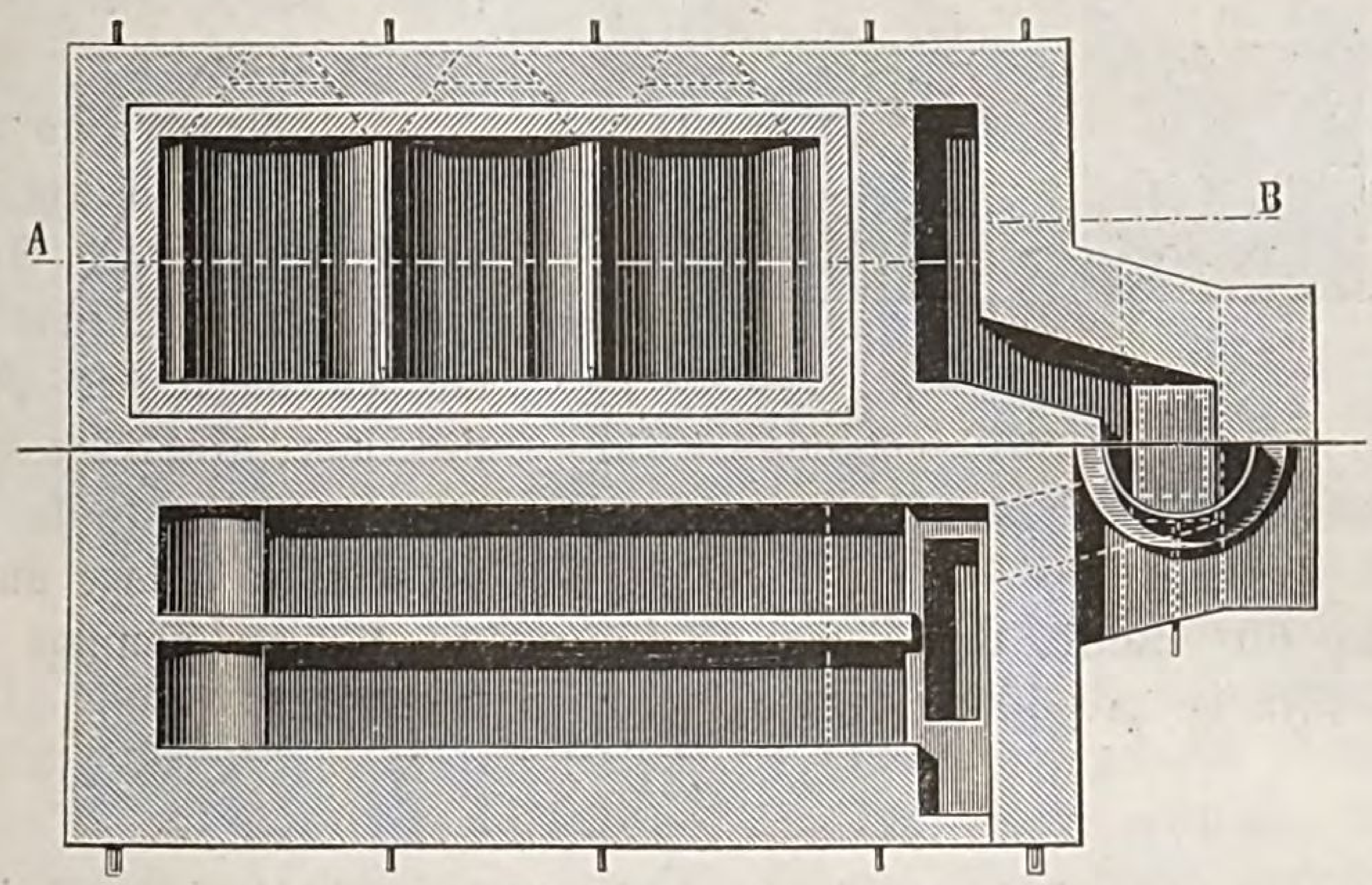
Fig. 237.



Während man an einigen Orten mit Hülfe solcher Pfannen über den Kiesöfen sämmtliche Kammersäure von 52 bis 60° B. concentriren soll, kann man dies an anderen Orten, nach meinen Beobachtungen, nicht thun und muß doch noch etwas Kohlen zur Vervollständigung der Concentration aufwenden.

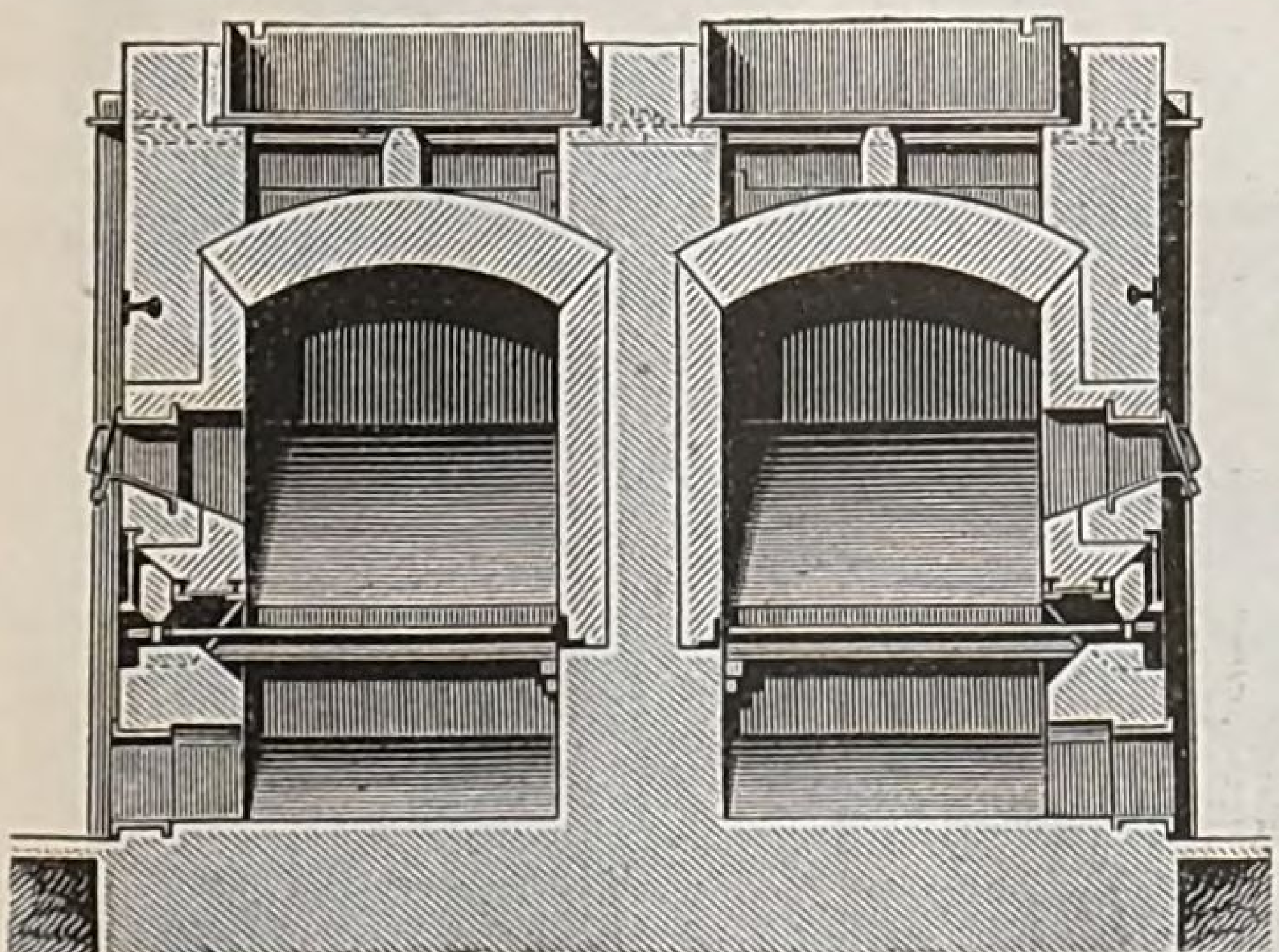
In den folgenden Figuren 238 bis 243 ist ein von Bode factisch ausgeführtes Concentrationssystem gezeichnet, welches zugleich die von ihm angewendeten

Fig. 238.



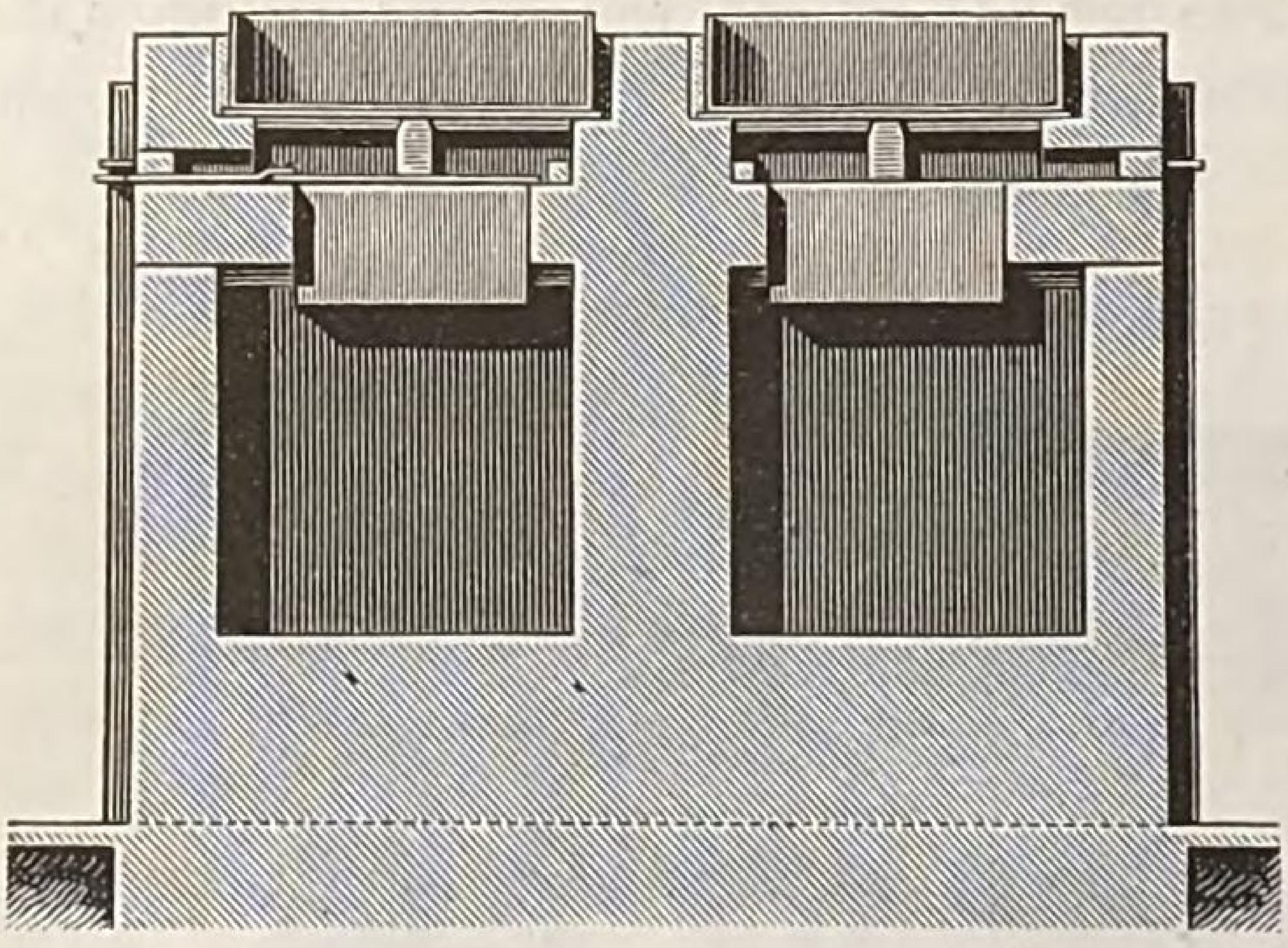
Pyritöfen zeigt. Es gehört zu einem Kammersystem von 1120 cbm, und jeder Ofen erhält im Mittel täglich 800 kg Schwefelkies von Altenhunden mit circa 42 Proc. Schwefel. Die Rostfläche eines Ofens hat 3,2 qm Oberfläche; die Roststäbe sind elliptisch, 74 mm × 40 mm, einzeln drehbar; das Gewölbe 1,31 m über dem Roste, mit $17\frac{1}{2}$ cm Sprung. Die Zeichnungen zeigen, wie man jeden der beiden Oefen für sich absperren kann. Die Pfannen sind von Bleiblech, 1,91 × 1,28 × 0,355 m, aus Blech von 40,6 kg per 1 qm. Sie geben in 24 Stunden bei 1500 kg Kiesverbrauch im Ganzen 2250 kg 60° Säure, also 250 kg mehr, als die Kammer in gleicher Zeit produciren kann; aber da man zugleich 750 bis 900 kg täglich für den Gay-Lussacthurm einzudampfen hat, so entsteht aus obiger Mehrleistung keine Unbequemlichkeit. Man setzte bei diesen Oefen jedes Jahr drei neue Pfannen ein, indem man nie wartete, bis eine Pfanne nahe am Durchbrennen war, sondern sie erneuerte, ehe noch das Blech zu dünn geworden ist; dies ist überhaupt unbedingt zu empfehlen. Uebrigens betrifft die Erneuerung immer nur die Pfannen für

Fig. 239.



starke Säure; diejenigen für schwache Säure leiden fast gar nicht. Man macht deshalb zweckmäßig die Pfannen für starke Säure von vornherein aus sehr starkem Blei (bis 13 mm oder 150 kg per 1 qm), wo sie dann bis zwei Jahre lang gehen.

Fig. 240.



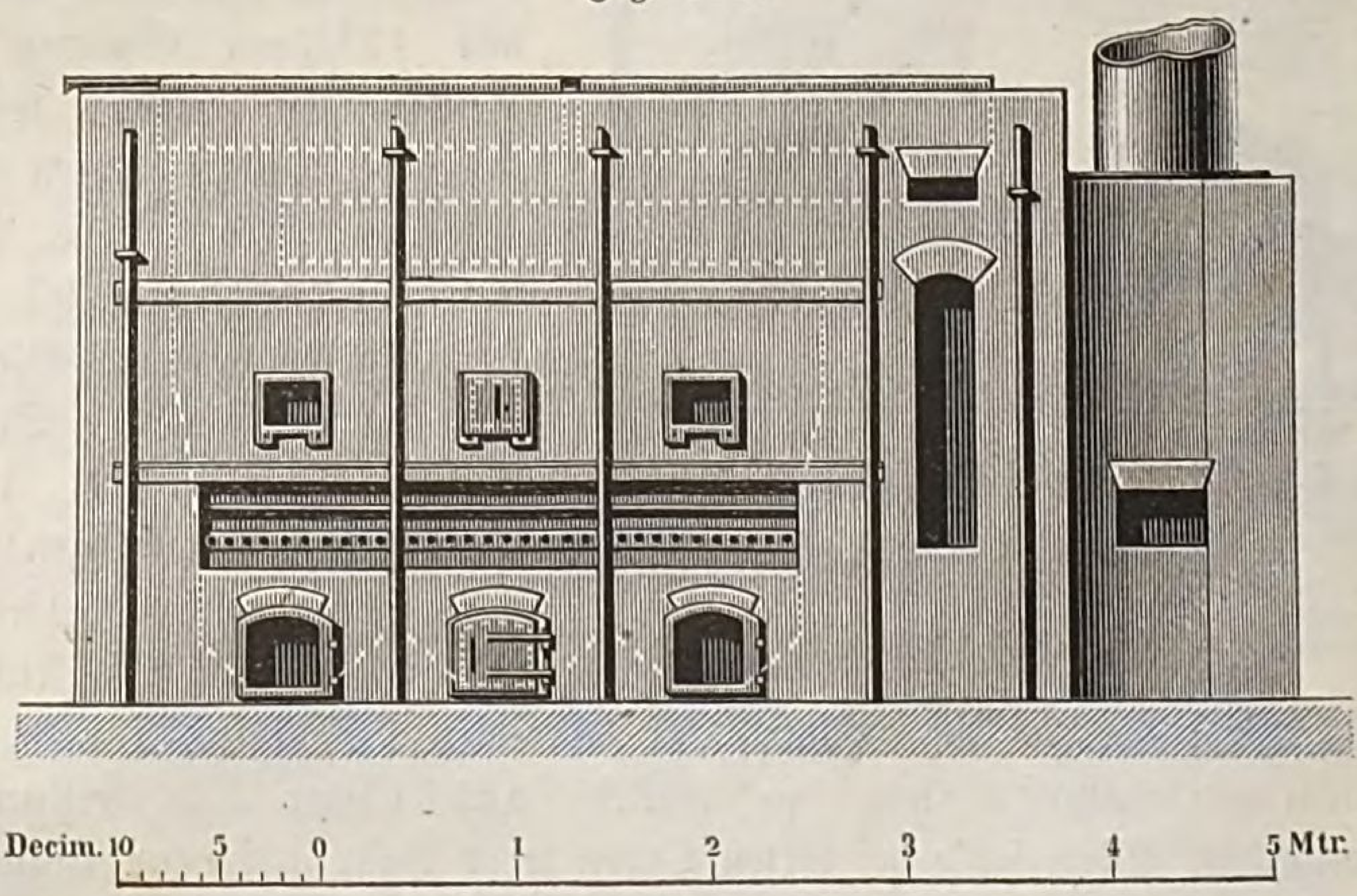
Bode beschreibt a. a. O. auch noch eine Reihe anderer Anlagen und giebt deren Leistungen an; auch Beschreibung und Zeichnung eines Schwefelofens mit Abdampfpfanne.

Die Kosten der Concentration belaufen sich in diesem Falle nur auf einen geringen Antheil an dem Lohne der Ofenarbeiter und auf diejenigen der Pfannenerneuerung; Bode berechnet sie in dem concreten Falle der oben gezeichneten Anlage auf 2,2 Pf. pro 50 kg 60° Säure, und schlägt sie für andere, weniger günstige Fälle auf 3 bis 5 Pfennige pro 50 kg an.

4. Pfannen mit Heizung durch gespannten Wasserdampf in Bleischlangen.

Nach Hasenclever (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. V, S. 504) rührt die erste Idee, Schwefelsäure mit indirectem Wasserdampf zu concentriren, von Carlier, dem Dirigenten der Fabrik von F. Curtius zu Duisburg, her. Nach verschiedenen Versuchen verwendet man dort zur Säureconcentration mit Blei

Fig. 241.



ausgekleidete Holzkästen von 4 m im Quadrat, auf deren Boden zwei Bleischlangen von je 45 m Länge, 0,03 m lichter Weite und 7 mm Wandstärke liegen, durch welche Dampf von 3 Atmosphären Spannung strömt. Damit das Condensationswasser gut ablaufen kann, giebt man dem Boden der Gefäße die Gestalt einer abgestumpften Pyramide, so daß die Behälter in der Mitte 0,60, an den Seiten nur 0,30 m hoch sind. Die beiden Enden jeder Dampfleitung stehen mit einem tiefer liegenden Dampfkessel in Verbindung, in welchen das Condensationswasser continuirlich zurückfließt. Wenn die Säure auf 1,7 specifisches Gewicht concentrirt ist, läßt man sie in einen Bleikasten einlaufen, durch welchen ein Schlangenrohr gelegt ist; durch die Schlange läuft die frisch einzufüllende Kammersäure, und wärmt sich dabei vor. In einem Apparate von der angegebenen Größe werden pro 24 Stunden 5000 kg 60° Säure aus 50° Säure erhalten, mit einem Kohlenverbrauch von 9 Procent der 60° Säure. Dem Kessel braucht nur in

Fig. 242.

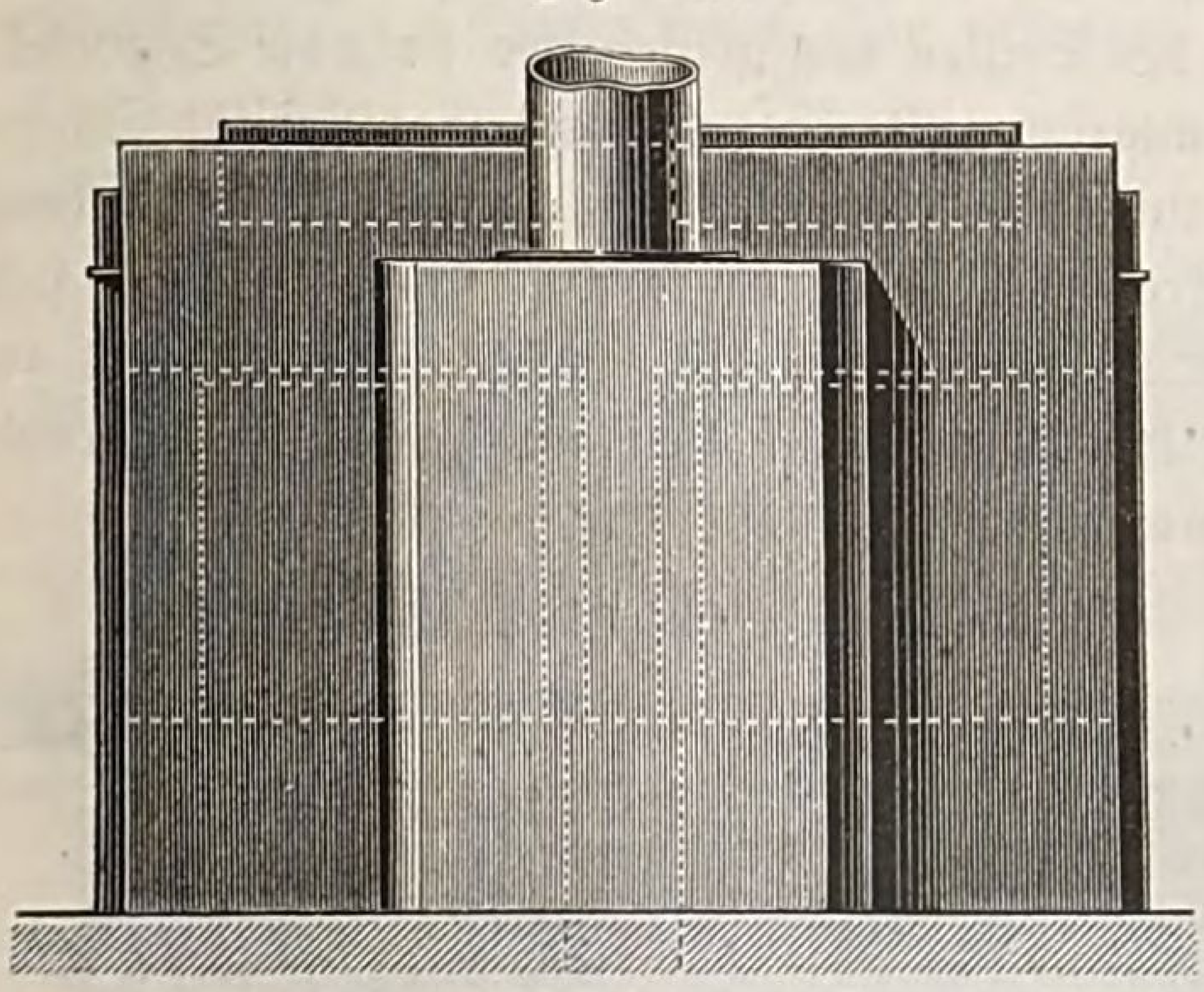
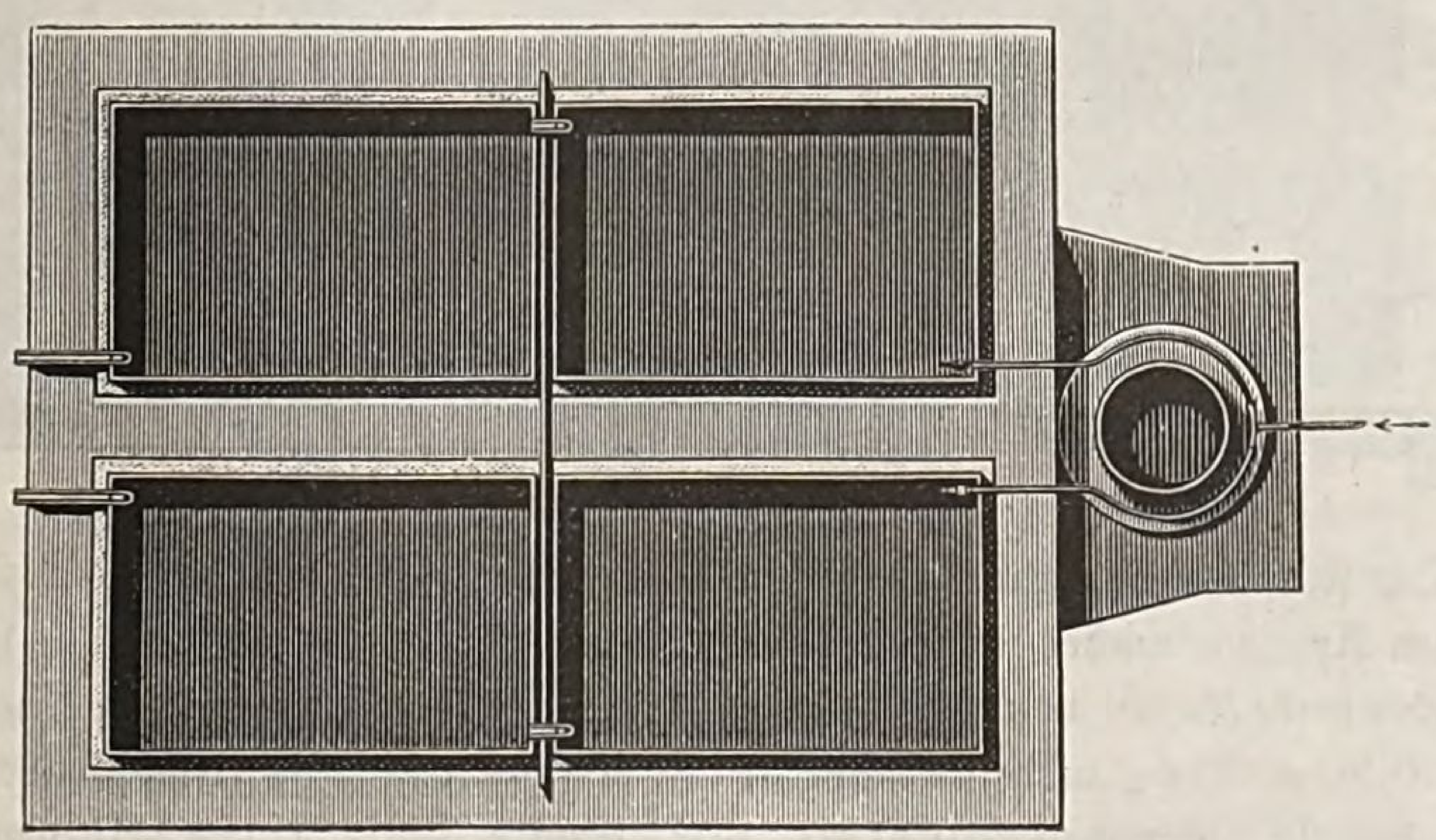


Fig. 243.

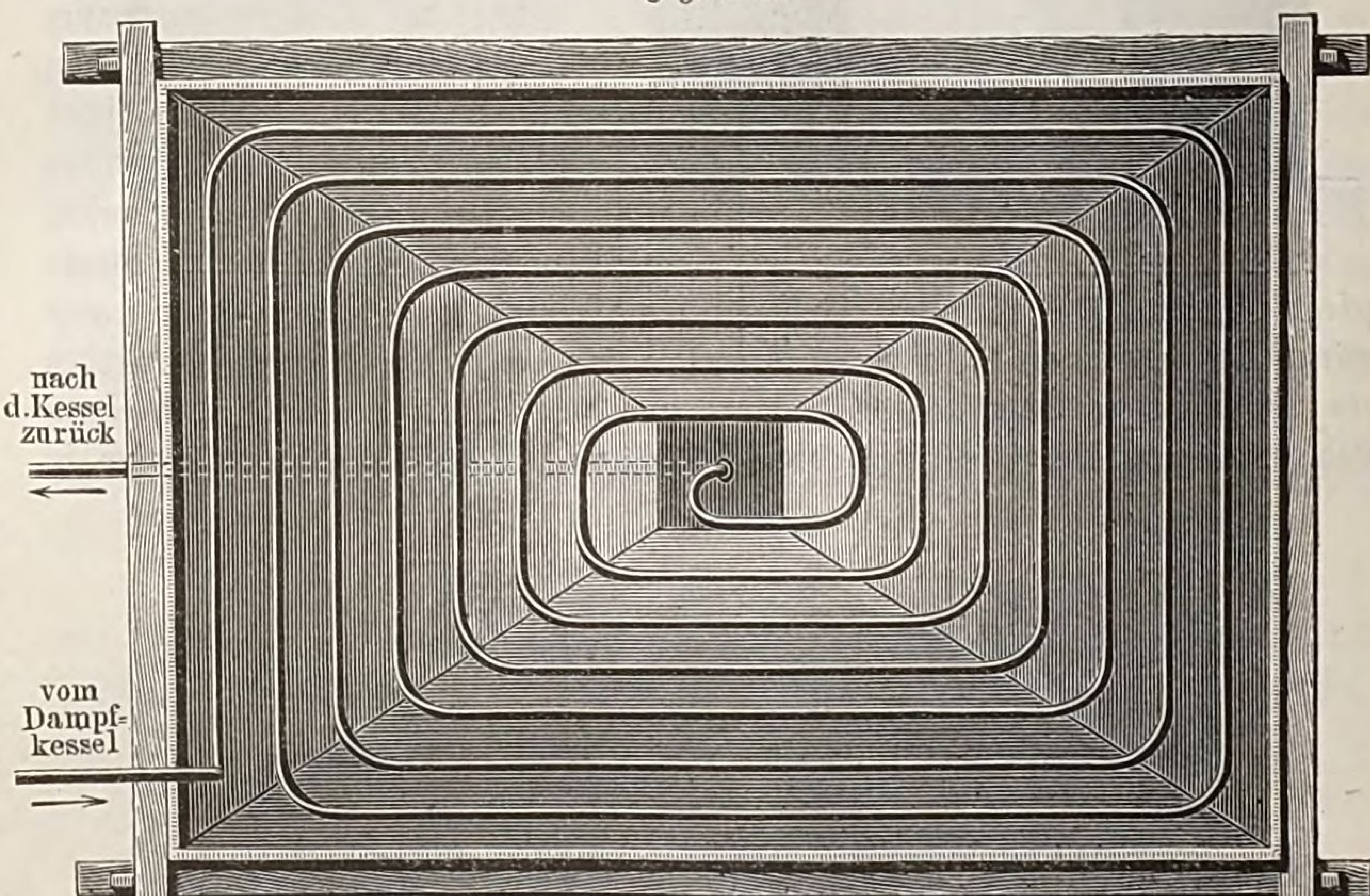


dem Maße Wasser zugeführt zu werden, als durch undichte Flanschen Dampf verloren geht. Es ist rathsam, über den Concentrationskasten einen Bretterverschlag anzubringen, um bei etwaigem Platzen der Dampfröhren zu verhüten, daß durch die umhergeschleuderte heiße Schwefelsäure Jemand zu Schaden kommt. Wegen der niedrigen Temperatur verflüchtigt sich keine Schwefelsäure; das Verfahren hat auch noch den großen Vorzug der Reinlichkeit, des sehr geringen Kohlenverbrauches und geringen Arbeitslohnes.

Obigem Urtheile von Hasenclever stimmt auch Bode vollkommen bei (Glover-Thurm, S. 31).

Der Bleiconsum beträgt bei diesem Verfahren (Hasenclever in Hofmann's Bericht 1875, Bd. I, S. 185) pro Tonne Schwefelsäure 0,2 kg Blei. Die Dampfröhren werden besonders an den Stellen angegriffen, wo sie in die Schwefelsäure eintauchen, weil der darauf angesammelte Staub durch Capillarität Säure über das Pfanneniveau ansaugt und sehr bald zu weit concentrirt. Seitdem man an der Stelle, wo das Dampfrohr in die Säure taucht, eine nach oben sich öffnende Bleiglocke von etwas größerem Durchmesser als der des Dampfrohres an letzteres angelöthet hat, ist obigem Uebelstande abgeholfen, weil der feuchte Staub jetzt nicht mehr durch Dampf erwärmt wird.

Fig. 244.



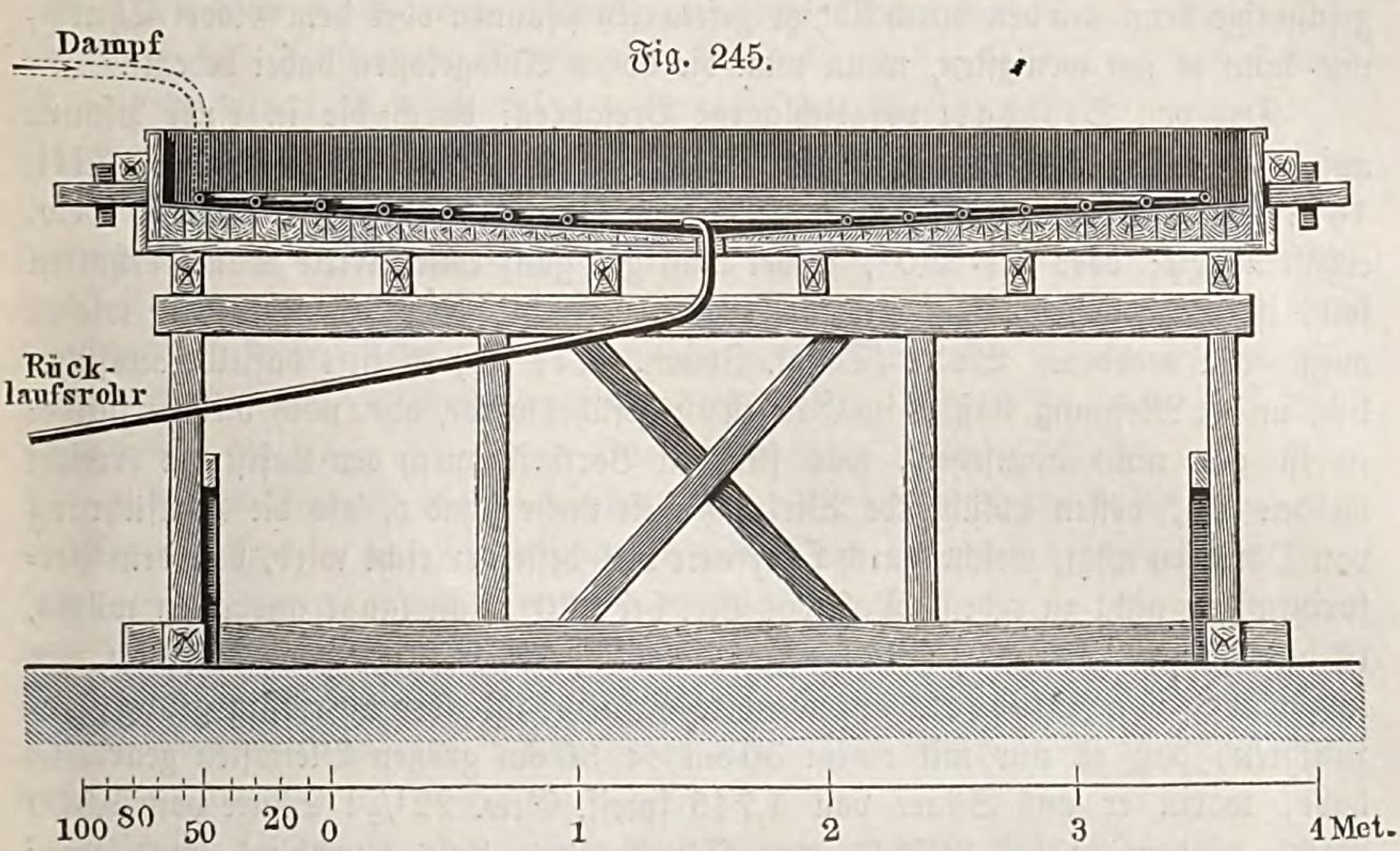
Die Figuren 244 und 245 geben (nach Bode, Glover-Thurm, S. 27) einen ähnlichen Apparat wieder, welcher ohne weitere Erläuterung verständlich sein wird. Der betreffende Kasten von 3,20 × 4,50 m Oberfläche und 0,40 m Tiefe in der Mitte, 0,30 m Tiefe an den Rändern, mit Dampf von $2\frac{1}{2}$ Atmosphären geheizt, liefert in 24 Stunden 5000 kg 60° Säure, mit einem Aufwande von 500 kg schlesischer Steinkohle, also 10 Procent, während andere für gleiches Quantum nur 8 Procent brauchen; dagegen fand Bode an anderen Orten wieder 15 bis 18 Procent.

Die Dampfschlange muß je ein Ventil am Ein- und Austritt haben, am besten so zugänglich, daß der Arbeiter es schließen kann, auch wenn die Schlange berstet. Die Schlange und das Rücklaufsrohr müssen durchaus so angelegt werden, daß sich keine Wassersäcke bilden können. Zum Ausbleien wendet man Blei von 30 bis 50 kg per 1 qm an.

Die gesammten Concentrationskosten nach diesem Systeme, für Bedienung, Abnutzung des Bleies und des Dampfkessels und Kohlen (bei 9 Procent Verbrauch davon) rechnet Bode auf 10 bis 11 Pfennige pro 50 kg 60⁰ Säure.

Manche Fabrikanten lassen das Condensationswasser nicht in den Kessel zurückfließen, aus Furcht davor, daß entweder Kesselexplosionen oder Beschädigung

Fig. 245.



des Kessels durch eindringende Säure stattfinden könnte, und gerade daraus erklärt sich der oben angeführte höhere Kohlenverbrauch. Bode macht (a. a. O.) darauf aufmerksam, daß letzteres überhaupt nicht zu befürchten sei, weil beim Bersten des Dampfrohres der ausblasende Dampf die Säure nicht hineinlassen wird, und daß das erstere auch sehr wenig zu befürchten steht, wenn man das Rückflußrohr nicht in den Wasserraum, sondern in den Dampfdom eintreten läßt.

Das Verfahren der Concentration mit Dampf liefert jedenfalls die reinste Säure, und wurde früher auch für billiger als die anderen, mit Ausnahme der durch Abhitze geheizten Pfannen oder des Glover-Thurmes gehalten; daher hat sich auch ihre Anwendung in Deutschland viel verbreitet, jedoch nicht allgemein, schon darum, weil nicht überall ein Dampfkessel dafür disponibel ist, und manche wohl auch die immerhin vorhandene größere Gefahr scheuen. Nach neueren Nachrichten (Zeitschr. f. d. chem. Großgew. I, S. 75) wären die Resultate mit Dampfpfannen nicht so günstig, als man es früher angegeben hat; auch aus einer Notiz bei Bräuning, S. 142, scheint dies hervorzugehen.

Von anderen Concentrations-Methoden bis 60⁰ seien folgende erwähnt, welche sämmtlich wenig, oder auch gar keine Ausführung im Großen gefunden haben.

Concentration in Platinschalen in Faure und Keßler's Apparat. Die Erfinder geben an, daß man damit nur 7 Procent Steinkohle zur Concentration von 50 auf 60⁰ B. gebrauche, wovon noch $4^1/_2$ bis 5 Procent abgehen, wenn man den Dampf für die Bleikammern benutzt. Dies könnte man freilich bei

jedem anderen Systeme ebenso gut thun, thut es aber wohl sehr selten, weil zu viel falsche Luft mitgeht. Nach Bode (Glover-Thurm, S. 90) braucht man aber in der That in einer Fabrik $10\frac{1}{2}$ Procent Kohlen, wobei man das erwärmte Kühlwasser zur Kesselspeisung verwendet. Das System, auf Concentration mit 60^0 angewendet, scheint nicht einmal mit den Dampfpfannen concurriren zu können, geschweige denn mit den durch Abhitze gefeuerten Pfannen oder dem Glover-Thurm, und kann es am wenigsten, wenn man die hohen Anlagekosten dabei bedenkt.

Das von Stoddart vorgeschlagene Verfahren: durch die in einer Pfanne auf 150^0 erwärmte Säure einen Strom Luft durchzublasen (Chem. News XXIII, 167; Dingl. Journ. 1871, CC, 419) wobei man Säure bis 1,7 specif. Gew. erhalten soll; oder bei 260^0, wobei man gar ganz concentrirte Säure erhalten soll, ist praktisch wohl noch nie im Großen versucht, oder jedenfalls bald wieder aufgegeben worden. Bode (Dingl. Journ. CCI, 45) kritisirt dasselbe ausführlich, in der Meinung, daß es im Großen ausgeführt werde, aber noch viel zu milde; es ist gar nicht abzusehen, was für ein Vortheil durch den Luftstrom erreicht werden soll, dessen abkühlende Wirkung weit mehr schadet, als die Fortführung von Dämpfen nützt, welche durch Oberfeuer viel besser erreicht wird, von dem Verspritzen gar nicht zu reden. Daß das Blei bei 260^0 nicht lange aushalten würde, ist allbekannt. Galletly (Chem. News XXIV, 106) billigt zwar das, von ihm unabhängig von Stoddart angewendete Princip, ist aber aufrichtig genug, anzuführen, daß er nur mit einem 50 cm $\times$ 30 cm großen Bleikasten gearbeitet habe, worin er aus Säure von 1,745 specif. Gew. $22\frac{1}{2}$ l Säure von 1,830 machte, indem er bei 205^0 C. eine Stunde lang Luft durchblies, und zwar 0,568 cm (roh gemessen). Dabei entwich natürlich viel Säure (11,2 Proc.), welche man nicht, wie er es will, in den Kammern gewinnen kann, da man dort nicht die viele Luft gebrauchen könnte. Er giebt auch an, daß man in einer Fabrik in Glasgow sein Verfahren im Großen versucht habe und nicht dazu gelangt sei, es mit Erfolg zu thun.

Seckendorff (Wagner's Jahresb. f. 1855, S. 56) schlägt vor, die Schwefelsäure in allseitig vom Feuer umspülten eisernen Retorten mit flachem Boden zu concentriren, welche mit Bleisulfat, Sand oder Gyps gefüllt sind; Kammersäure wird bis zur Breiconsistenz eingefüllt, und dann gefeuert; der Wasserdampf geht in die Kammern; die später erscheinende concentrirte Säure wird in Glas- oder Thongefäßen aufgefangen, und soll sehr rein, eisenfrei und ganz concentrirt (wie aus Platina) sein; auch werde die Eisenretorte sehr wenig angegriffen. Obiger Vorschlag ist wohl nie und nirgends ausgeführt worden.

Das Concentrations-Verfahren von de Hemptinne bildet einen Theil seiner ganz eigenthümlichen Fabrikations-Einrichtung für Schwefelsäure, welche hier im Zusammenhange besprochen werden soll, nach dem Bericht und Commentar von Bode (Dingl. Journ. CCXVII, 300; Wagner's Jahresb. f. 1875, S. 319). Die chemischen Principien dabei sind genau dieselben, wie in dem gewöhnlichen Verfahren; aber im wesentlichen kommt es darauf heraus, die Größe des Kammerraumes zu vermindern, wie dies schon Verstraet und Ward (s. o. S. 259 u. 260) vor Hemptinne versucht haben, freilich ohne Erfolg im Großen. Die Figuren 246 bis 248 zeigen den von Hemptinne vorgeschlagenen Apparat. Die schweflige

Säure wird in den Oefen *A* durch Verbrennung von Schwefelkies erzeugt. Die Oefen sind im Grundriß kreisförmig aneinander gestellt, um Mauerwerk zu sparen, die Wärme zusammenzuhalten und gleichen Zug für die einzelnen Abtheilungen zu erzeugen. Die freien Räume *B*, oben mit Gußplatten abgedeckt, dienen als Staubkammern. Die Gase steigen in dem gemauerten Schlott *D* aufwärts und treten dann durch einen geräumigen horizontalen Canal *C* mit eiserner Verriegelung und Verstrebung in die erste Bleikammer *F*. Die Decke des Canals ist mit gewelltem Bleiblech belegt und kann mit Wasser gekühlt werden. Die Hitze der Kiesbrenner wird nun möglichst ausgenutzt, um die Säure zu concentriren, aber in indirecter Weise, da, nach Hemptinne, der [ihm augenscheinlich aus eigener Praxis gar nicht bekannte] Glover-Thum verschiedene [schon längst widerlegte] Uebelstände haben soll. Der genannte Schlott *D* ist nämlich oben mit einer überbleiten eisernen Platte bedeckt, welche eine Schale oder Pfanne *E* von Blei trägt. Vom Boden derselben ragen abwärts, frei im Schlott hängend, 100 Bleirohre von 1 m Länge und 10 cm Durchmesser, die unten geschlossen, oben offen und mit dem Pfannenboden verlöthet sind. In jedem Rohre hängt, nach Art der Dampfrohre in den Field'schen Röhrenkesseln, ein zweites schwächeres Bleirohr, dessen unten offenes Ende die weniger warme Säure bei 10 cm Abstand vom Boden des weiteren Rohres ausgiebt. Durch die energische Bewegung der Flüssigkeit in den Rohren soll auch hier der Absatz von Unreinigkeiten in den Rohren verhindert werden. Der ganze Röhrenapparat hat eine Heizfläche von ungefähr 120 cm.

Um die Circulation der Säure zu befördern, sind die engen Rohre an einem besonderen Bleiblech mit umgebogenen Rändern angelöthet, und es ruht dieses Blech auf säurefesten Steinen, mit denen der Boden der Schale *E* belegt ist. Augenscheinlich können an den unzähligen Löthstellen sehr leicht Risse entstehen, was, wie Hemptinne meint, nichts schadet, weil man das betreffende Rohr opfern und die Oeffnung mit einem Stöpsel verschließen könne. Bode macht aber mit vollstem Rechte darauf aufmerksam, daß man in der heißen Säure nur Stöpsel von Blei oder Thonmasse anwenden könne, welche beide fast nie zum säuredichten Schließen zu bringen sind, und daß schon ein Erkennen von Undichtheiten sehr schwer, so wie die Anbringung der Stöpsel noch schwerer sein würde, namentlich wenn die Schale *E* nach Hemptinne's Vorschlag geschlossen ist, um zugleich die Säure zu denitriren. Man soll dazu aus der ersten Bleikammer *F* durch das Bleirohr *G* schweflige Säure in die Schale *E* aspiriren; das Rohr *H* geht von der Schale nach der Bleikammer zurück, und ein Dampfblasrohr beim Eintritt in die Kammer besorgt das Aussaugen der schwefligen Säure nach der Pfanne und die Rückkehr von da in Gemeinschaft mit den ausgetriebenen Salpetergasen. Die schweflige Säure wird aus der Bleikammer *F* genommen, um keinen Staub mit zu aspiriren. [Es ist, wie Bode sagt, höchst zweifelhaft, oder vielmehr es ist sicher nicht zutreffend, daß eine genügende Denitrirung der Säure durch dieses bloße oberflächliche Bestreichenlassen mit schwefliger Säure erfolgen könne.]

Die Kammmersäure, gemengt mit der nitrosen Schwefelsäure des Gay-Lussacthurmes *K*, wird durch einen Injector *O* und die Röhre O_1 in das

Gefäß N geworfen; der Abfluß nach E findet durch das Rohr N_2 mit Hahn continuirlich statt, der Abfluß aus E erfolgt durch das Ueberlaufrohr L. Eine

Fig. 246.

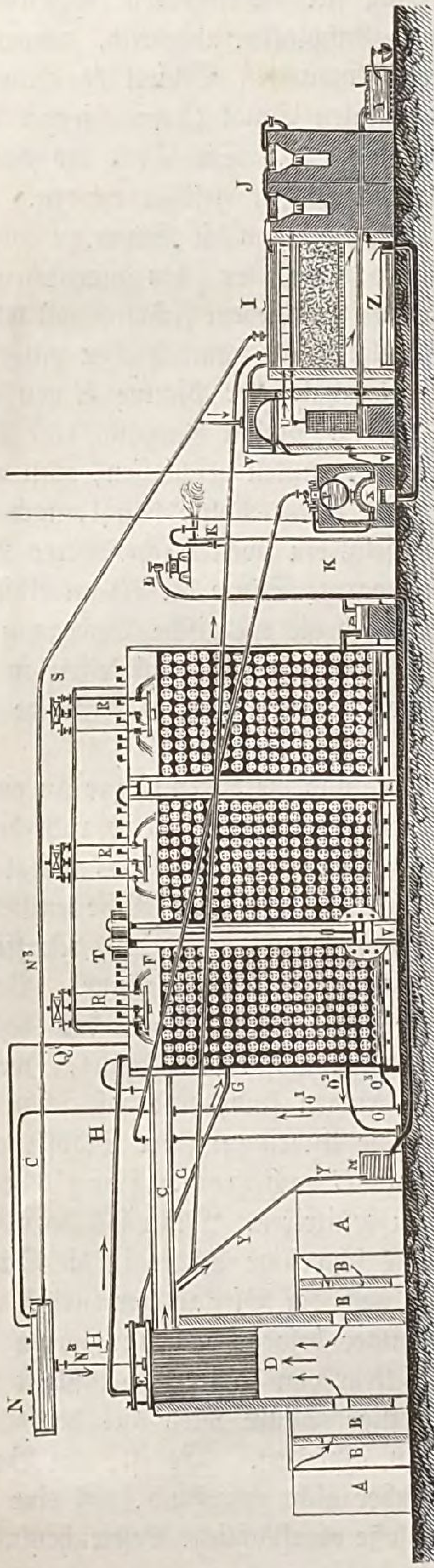
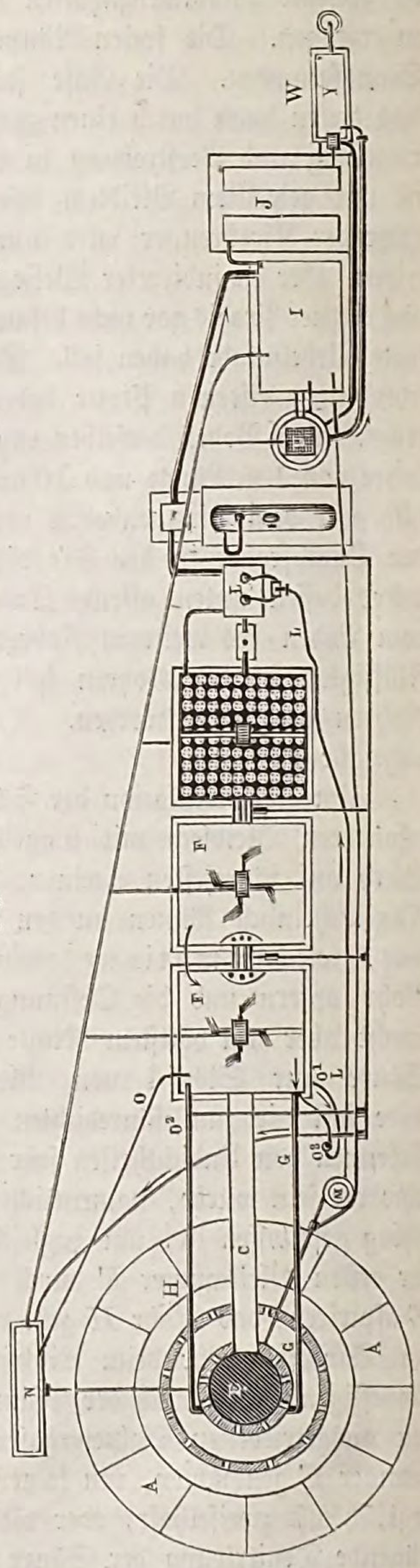


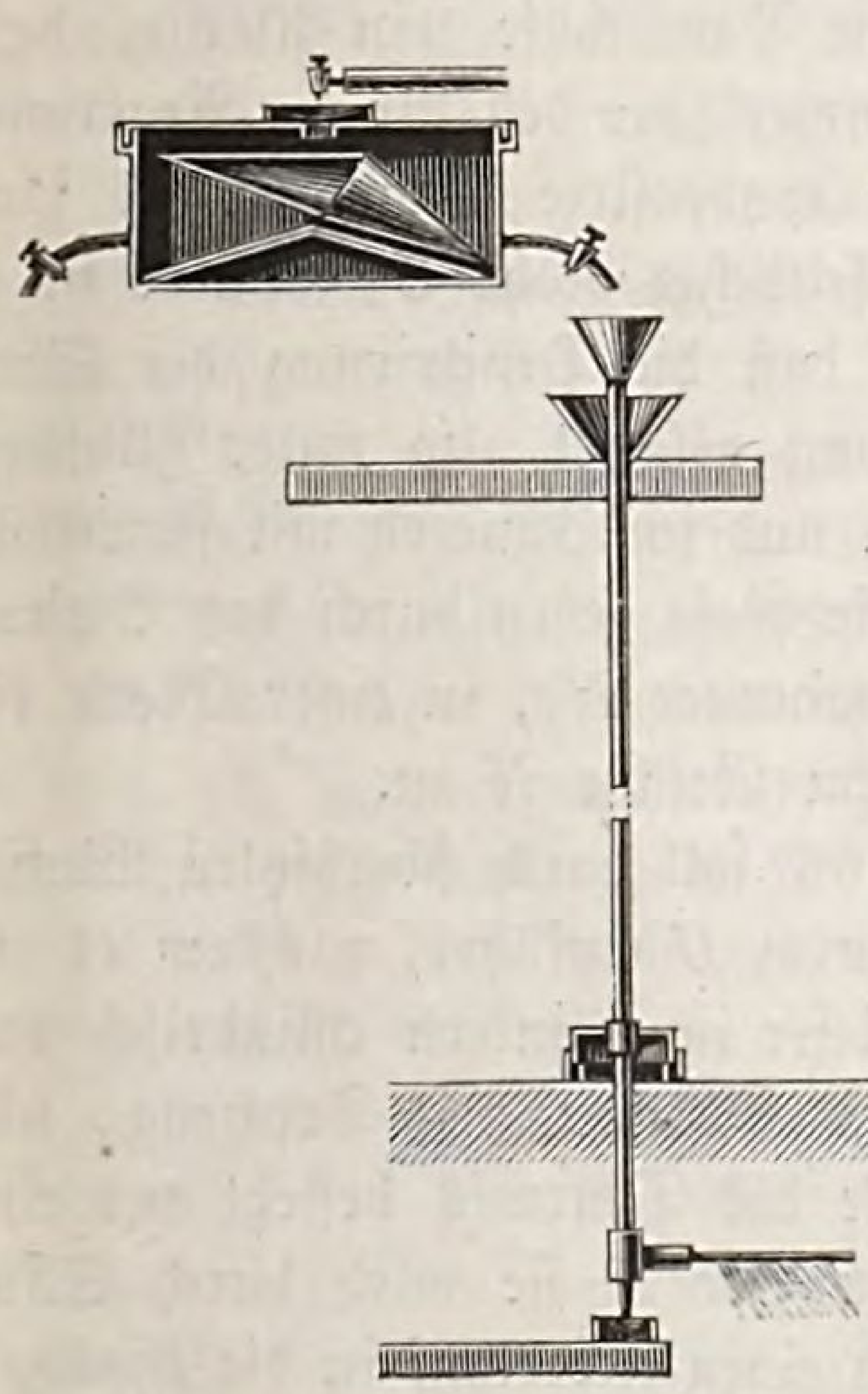
Fig. 247.



Kühlung erfolgt in der Schlange M, aus welcher die Säure direct wieder über den Gay-Lussacthurm zur Benutzung in demselben steigt. Ist die Concen-

tration nicht ausreichend, so wird sie in den Pfannen *I* und *J* beendet; sie kann in dem Röhrenapparat nicht über 61° B. gehen. [Das wird man gern glauben, da schon einfache dicke Pfannen bei 61° zu sehr leiden, geschweige denn die Pfanne mit 100 Löthstellen.] Es findet also nur ein einmaliges Heben der Säure statt, während man bei Anwendung des Glover-Thurmes die Säure zweimal heben muß [aber lange nicht so hoch!].

Fig. 248.



Die Bleikammern *F*, in welchen sich die schweflige Säure „schnell“ in Schwefelsäure umsetzt, sind von 5 mm dickem Blei [also beinahe doppelt so stark als gewöhnliche Kammern] und ausgefüllt mit Bombonnes aus säurefester Masse, die mit runden Löchern von 2 cm Durchmesser versehen sind. Die Salpetersäure wird aus dem Glasgefäße *T* durch einen Hahn zugeführt und tropft durch einen Welter'schen Trichter ein. Das Gefäß *T* steht durch Glasheber noch mit einigen anderen Gefäßen für Salpetersäure in Verbindung. Die 5200 Bombonnes, welche, damit etwa entstehende Scherben keine Verletzung des Bleies herbeiführen können, auf einem Pflaster von säurefesten Steinen ruhen, ergeben eine beträchtliche Condensationsoberfläche, nämlich 7800 qm. [Die Bombonnes müssen ein höchst wenig stabiles Gebäude vorstellen, und werden sicher nicht nur auf den Boden der Kammer, sondern auch in enormer Weise auf deren Seiten drücken, welche auch bei 5 mm Stärke sofort werden nachgeben müssen, wenn die Bombonnes ihren Halt verlieren.]

Aus dem Gefäße *N* fließt durch das Rohr N_3 Schwefelsäure durch die Schaukeltröge *S* und die gläsernen Reactionsräder *R* periodisch über die Bombonnes. Mit Ausnahme des Dampfstrahles *K*, zwischen Gay-Lussacapparat und Kamin, unterbleiben, wie Hemptinne sagt, alle sonst üblichen Wasserdampfeinströmungen, weil sie die wirksamen Salpetergase theilweise unwirksam machen. Dabei vergißt er, daß er selbst vorher ausdrücklich einen Dampfstrahl im Rohre *H* angegeben und noch zwei andere Dampfröhren zwischen der ersten und zweiten, und der zweiten und dritten Kammer gezeichnet hat! Und sind doch gerade durch den Dampf im Rohre *H* die Salpetergase dessen „zerstörender“ Wirkung in viel concentrirterer Form ausgesetzt, als in den gewöhnlichen Bleikammern! [Der Erfinder geht eben von der, längst als ganz grundlos erkannten, Ansicht aus, daß die Schwefelsäurebildung in der Kammer eine „Condensation“ sei, analog derjenigen bei einer Destillation, wozu Oberflächenwirkung nöthig sei, und daß der Dampf in den Kammern hauptsächlich durch Bildung von „Condensationswolken“ wirke, welche in viel vollkommenerer Weise durch die Bombonnes ersetzt

würden, die jede eine „arbeitende Zelle" vorstellten, an deren Oberfläche sich Schwefelsäure bilde! Daß in dem homogenen Gemisch von Gasen, wie es in den Bleikammern existirt, die Reactionen, welche zur Bildung von Schwefelsäure führen, auch ohne Vermittelung von Oberflächen vor sich gehen, ist längst durch die Praxis erwiesen worden.]

Die vom Boden der ersten Kammer durch das Rohr O_2 entnommene Säure wird durch den Injector O in das Gefäß N gehoben. Der Injector ist nichtsaugend und besteht aus einer Bleilegirung, mit Dampfdüse von Platin, deren Durchlaß so gewählt sein muß, daß die Kammersäure den für die Reactionen passenden Grad erhält. Der in dem Injector condensirte Dampf ersetzt somit den in die Kammern direct gegebenen. Ein seitliches Rohr O_3 mündet in die Kammer und saugt schweflige Säure an, so daß die Denitrirung der Säure schon im Steigrohr O_1 beginnt. Diese Mischung gelangt also unter günstigen Bedingungen in das Gefäß N, welches bedeckt und im Inneren mit säurefesten Steinen, Basalt oder Glas ausgekleidet ist. Die Gase gehen durch das Bleirohr Q wieder in die Kammer zurück. Ein Glasschwimmer N_1, in einer Glocke eingeschlossen, zeigt den Stand der Flüssigkeit in dem Gefäße N an.

Die Concentration der Schwefelsäure auf 66° soll durch überhitzten Wasserdampf bewirkt werden, welchen man in den Thurm U einführt, nachdem er eine mit Asbest gefüllte Büchse U_1 passirt hat. Dieser in Klinkern cylindrisch ausgeführte Thurm enthält einen Pfeiler von 504 Kästchen aus Topfzeug, über welche man die Säure rieseln läßt. Die Decke des Thurmes besteht aus einer cylindrischen Schale V von Blei mit gewölbtem Boden; sie wird durch Säure aus dem Gefäß N gekühlt; die letztere geht durch einen Ueberlauf in die Pfanne I. Unterhalb der Bleischale sammelt ein Rinne die condensirte schwache Säure, welche durch einen Ueberlauf V_1 nach außen abgeführt wird. Die hohlen Kästchen, welche den Pfeiler bilden, bestehen aus säurefester englischer Thonmasse, haben je 15 cm Seite und 6 Löcher à 6 cm Durchmesser und müssen einen vollkommenen Würfel bildet, um die Stabilität des Pfeilers zu bewirken; das Nähere lese man im Original nach. Die aus den Pfannen I und J durch den Schaukeltrog W kommende Säure wird nach einer Filtration entweder durch ein kleines Reactionsrad oder eine Brause von Platin vertheilt und rinnt über die Thonbüchsen. Der überhitzte Wasserdampf wird in dem Gefäße X aus Gußeisen erzeugt, das mit Kupferspänen ausgefüllt ist und durch die Feuerung des Dampfkessels P oder besonders geheizt wird. Am Fuße des Pfeilers sammelt sich die concentrirte Säure in einer mit doppelten Wandungen versehenen und innerlich mit eisernen Kugeln ausgefüllten Schale von Blei, welche mit Wasser gekühlt wird, das zwischen den Kugeln circulirt. Die concentrirte Säure gelangt durch ein Bleirohr nach dem Sammelgefäße Y; das Bleirohr ist behufs Kühlung mit Wasser mit einem kupfernen Mantel umgeben. Der im Thurm U übrig bleibende Dampf geht unter die Bleipfanne I und bewirkt hier die Verstärkung der Säure auf 60° B. Die sauren Dämpfe dagegen, welche sich noch nicht an dem Boden des Gefäßes V niedergeschlagen haben, gehen durch eine Schicht von Eisenabfällen, welche auf einem Roste aufgestürzt sind und von Zeit zu Zeit mit Wasser befeuchtet werden. Die resultirenden Laugen von Eisensulfat sammeln sich in der Pfanne Z an;

die übrig bleibenden Dämpfe und Gase gehen durch einen unterirdischen Canal nach einem Schornstein.

Die „Vervollkommnungen", welche Hemptinne der Schwefelsäurefabrikation zugebracht zu haben glaubt, sind folgende: 1) „Säureconcentration in Field'schen Röhren durch die Abhitze der Kiesöfen, zugleich mit Denitrirung der Kammersäure und nitrosen Thurmsäure ohne Verunreinigung mit Pyritstaub." Bode zeigt freilich, daß Hemptinne das Field'sche Princip mißverstanden hat, und daß die Circulation bei dem Hemptinne'schen Apparate viel weniger eintreten kann; auch daß er als Denitrirungs-Apparat ein sehr gewagtes Experiment sei. [Wir stehen nicht an, ihn als Denitrirungs-Apparat für völlig unzureichend, und seiner Construction nach als für die Praxis so gut wie unmöglich zu erklären, wie schon oben ausgeführt.] 2) „Die erste praktische Anwendung des Principes: daß die Bildung der Schwefelsäure vielmehr eine Frage der Oberflächen als des Volums ist." Die Kammern mit Bombonnes zu 7800 qm Oberfläche sollen nur 26 000 Frcs. kosten, während 7800 qm Oberfläche an Blei von 3 mm Stärke, das nach 12 Jahren abgenutzt ist, etwa 175 000 Frcs kosten. Wie völlig falsch aber das, gar nicht einmal neue, Princip von Hemptinne ist, ist schon oben erwähnt, und wird auch von Bode speciell bewiesen. Auch wird das Kammerblei nach 12 Jahren doch noch großentheils wiedergewonnen. 3) „Weglassung des Wasserdampfes" ist oben besprochen, und gezeigt worden, daß Hemptinne sich darin in directer Weise selbst widerspricht. 4) „Beschleunigung der Production," fällt mit Nr. 2. 5) „Anwendung des Injectors zum Heben, Erwärmen und Denitriren der Säure 2c." [Wie lange wird ein solcher Injector halten?] 6) „Verstärkung mit überhitztem Wasserdampf" — wie Bode hervorhebt, in einem fast unzugänglichen, Beschädigungen höchst ausgesetzten Apparate, wahrscheinlich mit viel größeren Kosten als bei directer Feuerung, und bei Reparatur des Ueberhitzers auch die Kammern still legend.

Das Hemptinne'sche Verfahren trägt, obwohl es in mehreren Ländern patentirt ist, nicht den Stempel an sich, als ob es je irgendwo praktisch ausgeführt worden sei oder mit Erfolg ausgeführt werden könne.

Ein anderes Concentrations-System von de Hemptinne, welches man nicht von vorn herein in der Art verwerfen konnte, wie seine neue patentirte Methode, welches sich aber auf die Länge doch nicht bewährt hat, ist von ihm 1872 bekannt gemacht worden (Dingl. Journ. CCV, 419; Wagner's Jahresb. f. 1872, S. 243). Es beruht auf den Versuchen Kuhlmann's vom Jahre 1844, wonach 1) Schwefelsäure von 66° B. bei einem Drucke von nur 3 bis 4 cm Quecksilber schon bei 190 bis 195° siedet, und 2) Schwefelsäure das Blei nicht merklich [?] angreift, wenn die Temperatur 200 bis 205° nicht überschreitet. [Kuhlmann's Versuche sind freilich durch die späteren von Hasenclever und Bauer (S. 38) widerlegt worden, welche beide gezeigt haben, daß schon weit unter 200° ein erheblicher Angriff des Bleies stattfindet.] Hemptinne suchte daher die Concentration in dem kostspieligen Platin oder dem zerbrechlichen Glas durch Anwendung von Luftverdünnung zu umgehen, worin ihm freilich schon Keller (Wagner's Jahresb. f. 1859, S. 139) mit einem einfacheren Apparate vorausgegangen ist. Die Concentration der Schwefelsäure bis auf 66° B. geht im Vacuum in

dem kleinen Bleikessel *A* (Fig. 249) vor sich, welcher, damit seine Wände dem Atmosphärendruck widerstehen können, mit Kieselsteinstückchen oder Kugeln von Steinzeug oder Glas von 3 bis 4 cm Durchmesser angefüllt ist.

Der luftverdünnte Raum wird durch Condensation von Wasserdampf in einem eisernen Kessel erzeugt, welcher inwendig mit Holzdauben ausgefüttert ist, um einer unnützen Erwärmung des Metalles vorzubeugen. Der Dampf tritt durch das Rohr *Q* ein und treibt in wenigen Minuten die Luft durch das Hahnrohr *R* aus. Durch das Rohr *S* als Staub eingespritztes Wasser bewirkt sofort eine Luftverdünnung von 70 bis 71 cm, welche durch das Barometer *U* angezeigt wird. Die erste Condensation geht durch das Wasser in der kupfernen Kugel *S* vor sich, die spätere durch Wasser aus dem Reservoir S_4, welches aus dem Filter S_2 aspirirt wird. Der Rest der Condensation geschieht mittelst des unten aus dem Reservoir S_3 oder einem Brunnenschachte von mittlerer Tiefe aspirirten und filtrirten Wassers. Ist das Vacuum soweit als möglich hergestellt, so öffnet man den Hahn *V* und entfernt die Luft aus allen Theilen des Concentrations-Apparates. Nachdem das Feuer unter dem Apparate angezündet worden ist, entweichen die sauren Dämpfe durch die beiden Helme *B* und das in einem kleinen Kühlapparate liegende Rohr *E* und condensiren sich in dem Kühlrohr *G*. Das Condensationswasser sammelt sich in *H* an. Die genügende Concentration der Säure erkennt man daran, daß die beiden an den äußersten Enden des Apparates angebrachten Thermometer *C* 200 bis 205° zeigen und der kleine Schwimmer *D* keine „tanzende“ Bewegung mehr wahrnehmen läßt. Durch Oeffnen eines Hahnes läßt man nun Luft in den Apparat treten und zieht die concentrirte Säure bis auf 10 cm vom Boden des Kessels mittelst eines Hebers *M* ab, welcher in einen Brunnen von 6 m Tiefe taucht, so daß er ein für die Luft nicht zugängliches Barometerrohr bildet. Das Feuer unter dem Kessel war schon vorher entfernt worden. Während des Abziehens wird zur Vermeidung einer Ueberhitzung der Kesselwandungen Wasser durch eine Brause als feiner Regen in das Innere des Ofens gespritzt. Die heiße Säure wird zunächst in dem Kühlapparate *N* und dann in dem Kühlcylinder *O* abgekühlt und geht darauf durch das Filter O_3, aus siebförmig durchlöcherten und mit Asbest, Kieselsand oder gestoßenem Glas angefüllten Bleicylindern bestehend, welche das in der Säure suspendirte Bleisulfat zurückhalten sollen. Die filtrirte Säure wird durch den Steinzeughahn O_4 in die Ballons abgelassen. Anstatt der Filter kann man auch große Decantircisternen von Blei anwenden, in welchen die vor dem Luftzutritt geschützte Säure nach 3 bis 4tägigem Verweilen sich klärt. Inzwischen wurde der Apparat wieder luftleer gemacht und aus dem Reservoir *L* vermittelst des Steinzeugrohres mit Hahn *K* wieder mit Säure gefüllt. Das Reservoir *L* dient als Vorwärmer, indem darin sechs Heizröhren von je 12 cm Durchmesser aus Blei liegen, welche in der Zeichnung weggelassen sind.

Hemptinne hat auch eine Calculation aufgestellt, welche bei Gebrauch seines Apparates eine Ersparniß von 44 Proc. in den Concentrationskosten herausbringt. Freilich sind dabei die unrichtigen Annahmen, welche so gewöhnlich

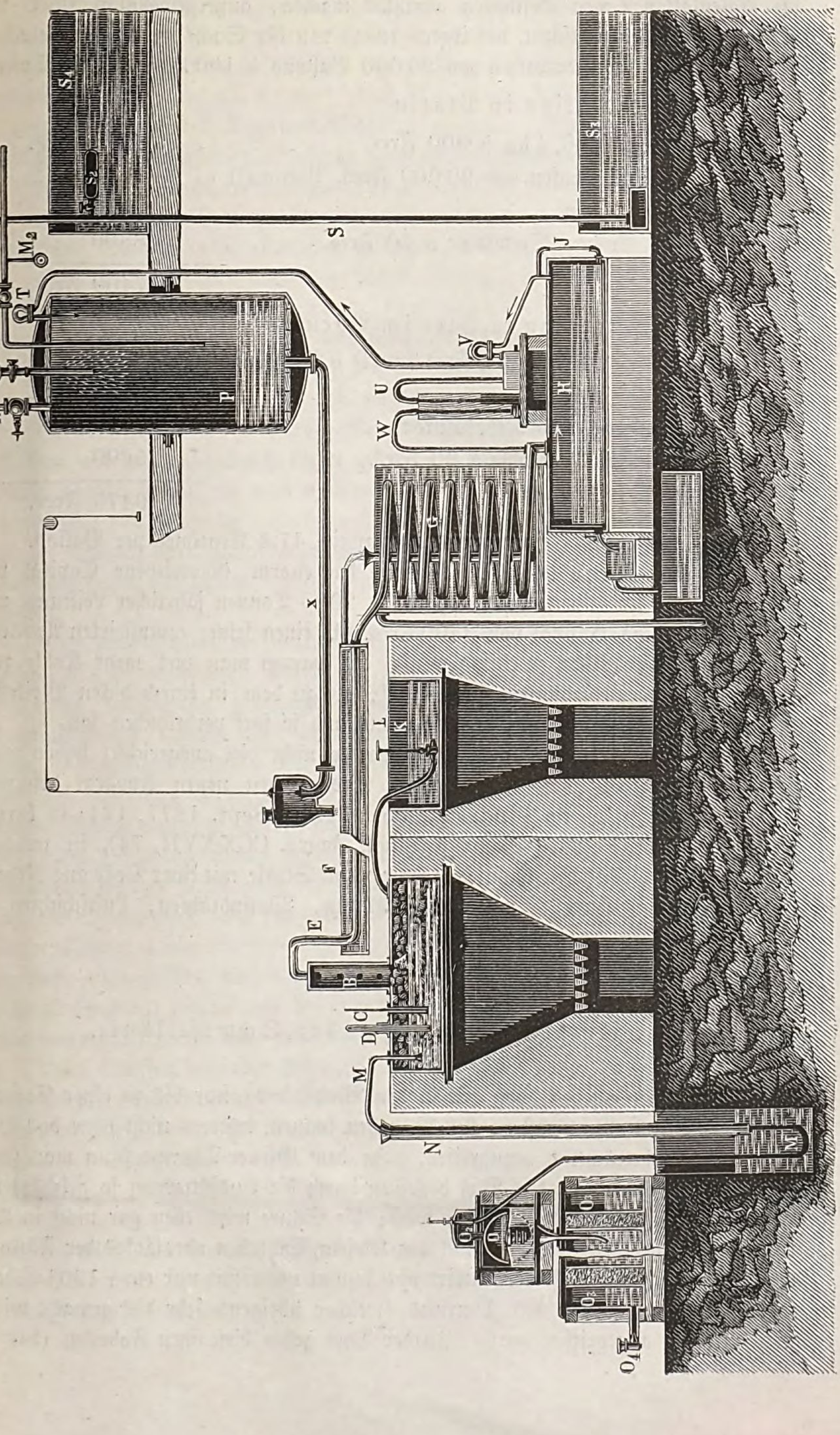


Fig. 249.

die Calculationen von Erfindern werthlos machen, außergewöhnlich stark und können Niemanden täuschen, der irgend etwas von der Sache weiß. Er berechnet für eine jährliche Concentration von 20 000 Ballons à 100 kg = 2000 Tonnen

a. Concentration in Platin

Platinverlust 4 kg à 900 Frcs.	3600 Frcs.
5 Proc. Zinsen von 90 000 Frcs. Platin (!) . .	4500 „
Reparaturen	500 „
440 Tonnen Steinkohle à 20 Frcs.	8800 „
	17400 Frcs.

b. Concentration in Blei im Vacuum

5 Apparate à 3500 Frcs (nur!) 5 Proc. Zins von 17500 Frcs.	875 Frcs.
Abnutzung und Reparaturen	3000 „
280 Tonnen Kohle à 20 Frcs.	5600 „
	9475 Frcs.

Das erste macht 87 Centimes, das zweite 47,3 Centimes per Ballon.

Wie aber Hemptinne dazu kommt, das enorm übertriebene Capital von 90 000 Frcs. für einen Platinapparat à 2000 Tonnen jährlicher Leistung, und das enorm geringe Capital von 3500 Frcs. für einen seiner complicirten Apparate anzunehmen, das erklärt er ebenso wenig, als warum man viel mehr Kohle zum Eindampfen in einem dünnen Platinkessel, als zu dem in einem dicken Bleikessel, nebst Dampf zur Herstellung des Vacuums und so fort verbrauchen soll.

Daß Hemptinne mit seinem Apparate nicht viel ausgerichtet haben mag, geht daraus hervor, daß derselbe schon wieder einen neuen Apparat beschreibt (Bulletin du Musée de l'Industrie de Belgique Sept. 1877, 121; in kurzem Auszuge von Bode mit Zeichnung Dingl. Journ. CCXXVII, 74), in welchem er zum Platin zurückkehrt, nämlich einer offenen Schale mit einer Decke aus Röhren und Tafeln von Hartglas mit Asbestfüllung, Platindrähten, Luftschichten &c. Man sehe darüber das Original nach.

Die letzte Concentration der Schwefelsäure.

Wir haben gesehen, daß wir in den Bleipfannen nur bis zu einer Concentration von 60° oder höchstens 62° B. gehen können, letzteres nicht ohne das Blei schon ziemlich beträchtlich anzugreifen. In dem Glover-Thurme kann man zwar etwas weiter gehen, da das Blei desselben durch die Ausfütterung so geschützt ist, daß es nur sehr wenig angegriffen wird; die Säure wird eben gar nicht in Berührung mit dem Blei, sondern mit den Kieseln, Scherben oder Cokes der Füllung durch die heißen Röstgase concentrirt und kommt unten mit nur etwa 130° C. an, so daß selbst der Boden des Thurmes (welcher übrigens sehr dick gemacht wird) nicht merklich angegriffen wird. In der That gehen diejenigen Fabriken (das ist

die Mehrzahl), welche den Glover-Thurm mit heißen Gasen von reichen Erzen betreiben, und deren Kammersäure schon 54 bis 55° stark ist, regelmäßig bis zu einer Concentration von 1,760 oder etwas über 62° B. und in einzelnen Fällen kommt man sogar auf 63 bis 64°, doch ist dies nur Ausnahme und dürfte schon wegen Haltbarkeit des Thurmes Bedenken erregen; sollten jedoch diese Bedenken nicht gültig sein, dann dürfte allerdings gerade die Concentration durch heiße Röstgase im Glover-Thurm durch entsprechende Modification desselben die billigste und sicherste Methode zur letzten Concentration der Schwefelsäure werden, weil die dabei entweichenden Dämpfe in die Kammer gelangen, und somit nichts verloren geht.

Die Concentration über den Punkt hinaus, welche man in Bleipfannen, resp. dem Glover-Thurm, erreichen kann, ist nun eine viel schwierigere Aufgabe, welche unverhältnißmäßig mehr Kosten verursacht als die erste Concentration. Nachdem die Versuche, die letzte Verstärkung der Säure in mit Wasser gekühlten und mit Oberfeuer geheizten Bleipfannen (Clough), oder durch ein Vaccuum (Keller, de Hemptinne), oder in eisernen Retorten (Seckendorff), oder in mit Kieseln gefüllten und durch Feuergase direct geheizten Thürmen (Gossage) u. s. f. keinen Erfolg gehabt haben, ist man nach wie vor auf Apparate aus Glas oder Platin angewiesen, von denen die ersten durch ihre beschränkte Größe und Zerbrechlichkeit, und die letzteren durch ihren ungemein hohen Preis, bei nicht ewiger Dauer, große Bedenken gegen sich haben, welche ihre Anwendung sowohl kostspielig als lästig machen.

Nun wird freilich bei weitem die größte Menge der Schwefelsäure in der Technik von keiner höheren Stärke als man in Blei erreichen kann, meist sogar von einer niedrigeren gebraucht. Zur Sulfatfabrikation, also mittelbar zur Sodafabrikation, braucht man Säure von höchstens 60° B., und verdünnen in der That die englischen Fabriken ihre Glover-Thurmsäure in der Regel mit Kammersäure bis auf diesen Grad, oder lassen absichtlich nur so viel 62grädige Säure im Glover-Thurm entstehen, als sie für den Betrieb des Gay-Lussacthurmes gebrauchen und halten die übrige Säure etwas schwächer, was man ja durch Mehraufgabe von Kammersäure vollständig in der Hand hat. Für Superphosphatfabrikation wird die Säure meist noch schwächer genommen, und wird ja weitaus die meiste Schwefelsäure, welche überhaupt gemacht wird, für diese beiden Zwecke verwendet. In fast allen Fällen findet freilich die Sulfat- und Superphosphatfabrikation schon in derselben Fabrik wie die Schwefelsäurefabrikation selbst statt, und geht man dann selbstredend nicht weiter als man braucht.

Was indessen diejenige Schwefelsäure betrifft, welche von den Fabriken verkauft wird, so kommt hier ein Motiv in Betracht, das es in vielen Fällen räthlich erscheinen läßt, die großen Kosten und Umstände einer möglichst hohen Concentration der Schwefelsäure selbst dann nicht zu scheuen, wenn der Consument auch gar nicht so starke Schwefelsäure verwendet und sie zu seinem Gebrauche erst verdünnen muß. Dieses sind die erhöhten Kosten der Verpackung und des Transportes, welche für ein und dasselbe Gewicht an wirklicher Säure bezahlt werden müssen, wenn sie in verdünnterem, gegenüber den Kosten, wenn sie in concentrirterem Zustande versendet wird.

Abgesehen von den Fällen, in welchen eine ganz concentrirte Säure nur wegen der geringeren Verpackungs- und Transportkosten, oder aus alter Gewohnheit und Unkenntniß verlangt wird, giebt es doch eine ganze Anzahl von Fällen, in denen der Consument in der That eine möglichst concentrirte Säure anwenden muß. Dahin gehört u. A. die Reinigung (Raffinirung) des Rüböles, diejenige der Steinkohlentheer- und anderer Mineralöle; die Raffinirung des Goldes und Silbers; die Darstellung von Nitro-Cellulose, Nitro-Glycerin, Nitrobenzol und anderer nitrirter Körper; diejenige von Sulfosäuren des Benzols und Anthrachinons zur weiteren Umwandlung in Resorcin und Alizarin, zur Auflösung des Indigos und viele andere. In vielen Fällen genügt dabei schon eine Säure von 93 bis 94 Proc. SO_4H_2, und die sogenannte 66grädige Säure des Handels, welche dann mit einem richtigen Aräometer nur $65^1/_2$ bis $65^3/_4{}^0$ B. zeigen sollte, enthält auch nicht mehr. Dagegen wird namentlich für die zuletzt genannten Zwecke (Darstellung von Nitroglycerin und anderen Nitrokörpern) Säure beansprucht, welche wirklich 66^0 B. an einem richtigen Aräometer zeigen soll und dann 97 bis 98 Proc. SO_4H_2 enthält. Es wird unten davon die Rede sein, wie man die letztere Säure erhalten kann. In manchen Fällen wird sogar eine noch stärkere „extra concentrirte" Säure verlangt, gleich der, welche beim weiteren Erhitzen der Säure mit constantem Siedpunkt destillirt und an den gewöhnlichen Aräometern 67^0 B. zeigt (1,842); auch diese ist noch nicht wirkliches Hydrat SO_4H_2, sondern enthält noch $1^1/_4$ bis $1^1/_2$ Proc. Wasser (s. o. S. 13); sie wird im Großen übrigens besser nicht auf directe Weise dargestellt, wobei die Apparate unverhältnißmäßig leiden (s. unten), sondern durch Vermischung von 66 grädiger Säure mit etwas Nordhäuser Vitriolöl. Man hat übrigens nicht nur Säure von 97 bis 98 Proc., sondern sogar solche von $99^1/_2$ bis $99^3/_4$ Proc. SO_4H_2 durch directe Concentration in Platinkesseln dargestellt, und zwar in ganz großem Maßstabe (vergl. unten Scheurer-Kestner). Diese stärksten Schwefelsäuren werden namentlich zur Auflösung des Indigo's und zur Darstellung der organischen Sulfosäuren angewendet.

Wie schon erwähnt, dienen zur letzten Concentration der Schwefelsäure entweder Glas- oder Platingefäße. Welche von beiden aber vorzuziehen seien, darüber hat der Streit nicht nur früher geschwankt, sondern auch heute ist er noch nicht geschlichtet, denn es finden sich beide Systeme in vielfacher Anwendung. In früheren Zeiten, ehe die Platinindustrie sich entwickelt hatte, wendete man als das einzige disponible Mittel nur Glasretorten an, welche ihrerseits damals nur von geringer Größe und schlechter Haltbarkeit zu haben waren. Sie waren außerdem meist in den „Galeerenöfen" eingesetzt, wo eine ganze doppelte Reihe von Retorten durch ein an dem einen Ende der Reihe befindliches Feuer erhitzt wird; dabei empfängt natürlich der dem Feuer nähere Theil der Retorten unverhältnißmäßig mehr Hitze, als die weiter entfernten, und wird viel früher fertig, wird auch zum Theil schon überhitzt, ehe die hinteren Retorten noch genügend erhitzt worden sind. Die einzelnen Retorten befanden sich entweder in Sandkapellen, oder wurden durch einen Beschlag von Lehm und Pferdemist vor der Stichflamme geschützt. Dabei war, sowohl in Folge der schlechten Beschaffenheit der Retorten als der unzweckmäßigen Feuerungseinrichtung, der Bruch an Retorten ungemein groß, was natur-

gemäß nicht nur den Verlust der darin befindlichen Säure, sondern auch die plötzliche Entwickelung erstickender Dämpfe nach sich zog. Das Springen trat besonders ein, wenn Zugluft an die Retorten kam, und da, so wie eine Retorte geborsten war, die Arbeiter sich sofort vor den Dämpfen aus dem Locale flüchten mußten, so kam es häufig vor, daß dann fast sämmtliche Retorten sprangen. Außerdem war der Aufwand an Zeit, Arbeitslohn und Brennmaterial bei diesem Verfahren außerordentlich groß.

Man war daher von jeher bestrebt, einen Ersatz für die Glasretorten zu schaffen, und griff sofort zu dem einzig praktikablen Metall, dem Platin, trotz seines so hohen Preises und seiner schwierigen Verarbeitung, als man durch Wollaston's Verfahren in den Stand gesetzt worden war, durch Zusammenschweißen von Platinschwamm Zaine und Bleche dieses Metalles darzustellen. Man stellte schon damals Blasen von Platin dar, welche 30 bis 50 Kg wogen, 5 bis 6 Tonnen Schwefelsäure faßten, und 40 000 bis 50 000 Francs kosteten. Dieses bedeutende Kapital schreckte die Fabrikanten von der Anwendung des Platins zur letzten Concentration der Schwefelsäure nicht ab, weil man sich sofort von der Leichtigkeit und Sicherheit der Arbeit und der großen Leistungsfähigkeit solcher Apparate überzeugte (man konnte damit in 24 Stunden schon 2000 bis 3000 Liter concentrirte Schwefelsäure erhalten) und auf eine fast ewige Dauer des Platins rechnen zu können glaubte.

Die nach Wollaston's Verfahren dargestellten Platingefäße waren freilich oft porös und unganz, so daß Schwefelsäure durchsickern konnte; auch stellten sich darin oft Blasen und Risse ein, welche man nur mit Gold löthen konnte. Daher gaben auch die Platinblasen viel Anlaß zur Unzufriedenheit; viel weniger aber, seitdem man nach St. Claire-Deville gelernt hat, das Platin in großen Mengen durch ein Sauerstoff-Leuchtgasgebläse in Oefen aus Aetzkalk zum wirklichen Flusse zu bringen und völlig dichte Zaine, sogar bis zu 100 Kg Gewicht daraus zu gießen; ferner auch die Fugen, statt mit Gold, mit Platina selbst zu löthen, in analoger Weise, wie das Löthen der Bleikammern. Seitdem sind die Blasen viel dauerhafter und billiger geworden, obwohl das Monopol der russischen Regierung für das Rohmaterial und die unvermeidliche Concentration der Platin-Industrie in sehr wenigen Händen den Preis von Platingeräthschaften noch immer ungemein hoch halten.

Als man aber nun die Wahrnehmung machte, daß auch das Platin allmälig von der Schwefelsäure angegriffen wurde (s. unten) und das darauf verwendete enorme Kapital nicht allein zu verzinsen, sondern auch zu amortisiren war, und als andererseits große Vervollkommnungen in der Fabrikation von Glasretorten und in deren Behandlung gemacht wurden, kamen die letzteren wieder mehr in Aufschwung und fingen sogar an, die Platinblasen wieder zu verdrängen, namentlich in England; Hofmann's Bericht über die Londoner Ausstellung von 1862 konnte sagen:

„In Lancashire ist die Anwendung von Platinretorten fast ganz aufgegeben worden."

Um der Concurrenz des Glases zu begegnen, strengten sich die Platinfabrikanten ihrerseits an, durch Verbesserungen in der Construction der Retorten dieselben dauerhafter und billiger zu machen, und haben sich in der That einen Theil des verlorenen Feldes wieder erobert. In den letzten Jahren sind sie dann

zu erneuten Anstrengungen durch die von Faure und Keßler angewendete Combination von Platin und Blei angespornt worden.

Heutzutage liegt das Verhältniß so: Es finden sich sowohl Glasretorten als Platinblasen im Gebrauch, und letztere nach dem alten und dem neuen System. Die Glasretorten werden mehr für die etwas weniger concentrirte Säure (91 bis 92 Proc.), die Platinblasen für die concentrirte (93 bis 94 Proc.) gebraucht; es kommen Fälle vor, wo beide in derselben Fabrik neben einander zu den verschiedenen Zwecken angewendet werden. Im allgemeinen beschränken sich jedoch die Glasretorten meistens auf England; in Lancashire findet man sie namentlich fast ausschließlich; auf dem Continent werden fast durchgängig Platingefäße angewendet, mit Ausnahme einiger für den Bezug von Glasretorten exceptionell günstig gelegenen Gegenden, z. B. Montpellier, wo, nach Payen's Chimie industrielle (1877) I, 343, eine Retorte von 80 Liter Inhalt nur 1 Fr. 60 Cent. kostet, während in Paris und an den meisten anderen Industriecentren dieselben Retorten auf 6 Fr. kommen. Da nun eine dieser Retorten 80 kg concentrirte Schwefelsäure faßt und im Durchschnitt fünfmal aushält, also 400 kg Säure liefert, so kosten die Retorten pro 100 kg zu Montpellier 60 Cent., zu Paris ꝛc. 1 Fr. 50 Cent.

Concentration in Glasgefäßen.

Von der früheren Gestalt und Art der Einmauerung der Glasretorten ist schon oben die Rede gewesen; wir reden hier nur von der heutzutage gebräuchlichen Art, welche die frühere Concentration fast ganz verdrängt hat. Es sei nur erwähnt, daß man die alten Retorten kaum größer machen kann, als daß sie 80 kg bei jeder Operation liefern, und daß man sie aus alkaliarmem Glase macht, welches weniger von Schwefelsäure angegriffen wird, als alkalireiches. Die während der Operation abdestillirende schwache Säure wird in Glasballons aufgefangen, in welche die Hälse der Retorten einragen; sobald sie Holz, welches man damit benetzt, schwärzt, betrachtet man die Concentration als vollendet, läßt den Ofen erkalten, und gießt dann die Säure aus den Retorten in die zu ihrer Aufbewahrung und Verwendung bestimmten Gefäße (Schwarzenberg S. 447).

Die jetzt gebräuchliche Form der Glasgefäße wurde von Chance Brothers in Oldbury bei Birmingham, eingeführt, welche dicht daneben, zu Smethwick, eine der ausgezeichnetsten Glashütten Englands betreiben. Sie ist durch Fig. 250 dargestellt.

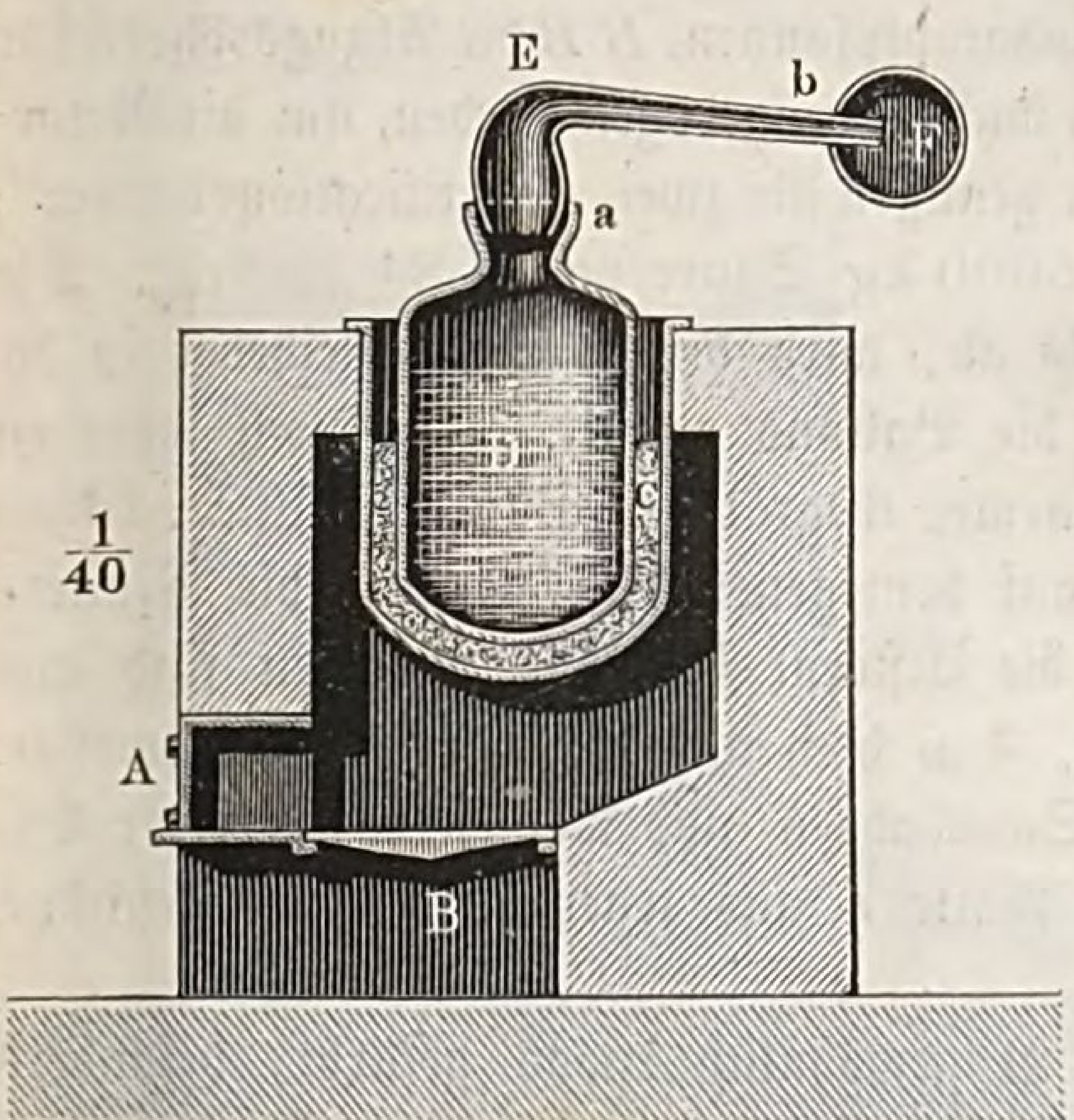
A ist eine kleine Feuerthür, *B* der Rost, *C* ein eiserner Kessel, welcher als Sandbad dient und in welchem die Retorte *D* ruht, von Sand soweit umgeben, als die Flüssigkeit zuletzt reicht, nicht nur am Boden auf solchem ruhend, wie es die Abbildungen manchmal zeigen.

Die Retorte besteht aus zwei getrennten Theilen, nämlich dem flaschenförmigen Körper *D*, welcher oben in einen etwas eingebauchten Hals *a* ausläuft, und dem Helm *E*. Letzterer gleicht ganz und gar einer kleinen gewöhnlichen Laboratoriumsretorte mit abgesprengtem Boden; er wird lose in den Hals *a* eingesteckt und mündet mit seinem anderen Ende *b* in ein Loch des weiten Bleirohres *F*, welches der ganzen Retortenreihe entlang läuft. Die Retorten sind nämlich zu 20 bis 50 Stück in einem eigenen Hause aufgestellt, welches immer auf einer Temperatur von 25° bis beinahe 30° gehalten wird. Das Lokal ist mit dicht schließen-

den Fenstern und mit Doppelthüren versehen, und man schließt immer erst die eine Thür, ehe die andere aufgemacht wird, so daß nie Zugluft eintreten kann, weil nur diese hauptsächlich das Springen der Ballons verursacht.

In dem Rohre *F*, welches die condensirte Säure nach einem Sammelgefäß abführt, wird immer etwas Zug durch den Schornstein &c. erhalten; daher brauchen die Fugen bei *a* und *b* gar nicht mit irgend welchem Lutum gedichtet zu sein, denn es können keine Dämpfe austreten, sondern nur etwas Luft eintreten. Dieses hat die große Annehmlichkeit, daß man den Helm *E* einfach auflegt und abhebt ohne die Mühe und Verunreinigung eines Kittes. Der Verfasser dieses sah sogar eine Retorte in Arbeit, welche einen ziemlich großen Sprung am oberen Theile des Halses hatte; nur darf freilich ein solcher Sprung nicht bis unter das Niveau der Säure in der Flasche *D* gehen. Das Sandbad, dessen Weglassung in manchen Büchern empfohlen ist, wird meist gebraucht, und hat schon den hoch anzuschlagenden Nutzen, daß beim Bruche der Retorte die Säure nicht in das Feuer läuft. Man findet auch in England nie vier oder gar acht Retorten mit einem Feuer versehen, wie dies in dem belgischen officiellen Bericht vom Jahre 1854 beschrieben wird, sondern jede Retorte hat ihre eigene, kleine Feuerung. Sie haben z. B. 85 cm Höhe, 45 cm Durchmesser und 135 Liter Inhalt, und liefern bei jeder Operation 160 bis 175 kg concentrirte Säure.

Fig. 250.



Jede Destillation dauerte, in einem speciell beobachteten Beispiele, 12 Stunden, worauf noch 12 Stunden Abkühlung (über Nacht) erfolgte; alsdann wird die Säure durch Heber aus Platin oder dünnem Bleirohr mit sehr enger Mündung abgezogen, nachdem vorher der Helm *E* abgehoben worden ist; die Heber werden mit kalter Säure gefüllt, die enge Mündung mit dem Finger verschlossen, der Heber schnell eingesenkt und der Finger abgespült. Manchmal läuft allen Retorten entlang ein Bleirohr mit Oeffnungen für jede derselben, in welche die Säure aus dem Heber einläuft; zuweilen läßt man sie auch direct in die Versendungsballons einlaufen; noch besser aber erst in ein Bleigefäß, worin sie besser abkühlt. Ein anderes Bleirohr läuft über den Retorten hin, um sie mit 60grädiger Säure zu füllen; die Säure fließt warm, beinahe mit derselben Temperatur ein, welche die Retorten noch besitzen. Ohnehin wird ein kleiner Theil der Säure in der Retorte zurückgelassen, ehe mit frischer Säure aufgefüllt wird, so daß ein Springen um so weniger zu befürchten steht.

Eine recht praktische Einrichtung zum Füllen der Retorten ist die, bei der das Reservoir mit warmer 60grädiger Säure höher als die Retorten montirt ist, und von diesem ein langes dünnes Bleirohr abgeht, welches erst hinunter bis unter den

Boden der Retorten geführt ist und dann wieder hinauf geht, wo es durch ein Gestell festgehalten wird, und für gewöhnlich keine Säure ausfließen läßt; durch Hinunterbiegen des Rohres kann man dann jede einzelne Retorte füllen. Bei dieser Einrichtung werden alle Hähne erspart.

Eine etwas in der Form der Retorten, namentlich aber in der Art der Einmauerung verschiedene, in England viel gebrauchte Einrichtung ist nach Roscoe-Schorlemmer's Lehrbuch der Chemie 1877, I, 279 bis 280 in Fig. 251 bis Fig. 253 (a. f. S.) abgebildet. *A A* sind Eindampfpfannen, *B B* die Abzugsröhren für Säure, *dd* die aufsteigenden Röhren, welche nachher umgebogen werden, um die Retorten zu füllen (wie oben); die drei Pfannen genügen für zwei „Rectificationshäuser", à 24 Retorten, von denen jedes täglich 5000 kg Säure von 1,84 darstellt. Die concentrirte Säure kühlt sich über Nacht ab, wird durch einen Bleiheber in die Kühltöpfe *i i* abgezogen und von da in die Ballons gefüllt. Die noch warmen Retorten werden sogleich wieder mit warmer 60grädiger Säure gefüllt. Wenn eine Retorte platzt, so läuft die Säure auf dem geneigten Boden in die Rinne *e* und von da durch die Bleiröhre *g* in die Cisterne *h*. Die Retorten sind aus dünnem Glase sehr gleichmäßig geblasen, 1 m hoch und 0,56 m im Durchmesser. Sie ruhen auf einem flachen eisernen Sandbade *b* und werden vor directer Berührung der Flamme durch die runde Platte *f* aus feuerfestem Thon geschützt. Der Glashelm *c* sitzt lose auf (s. oben).

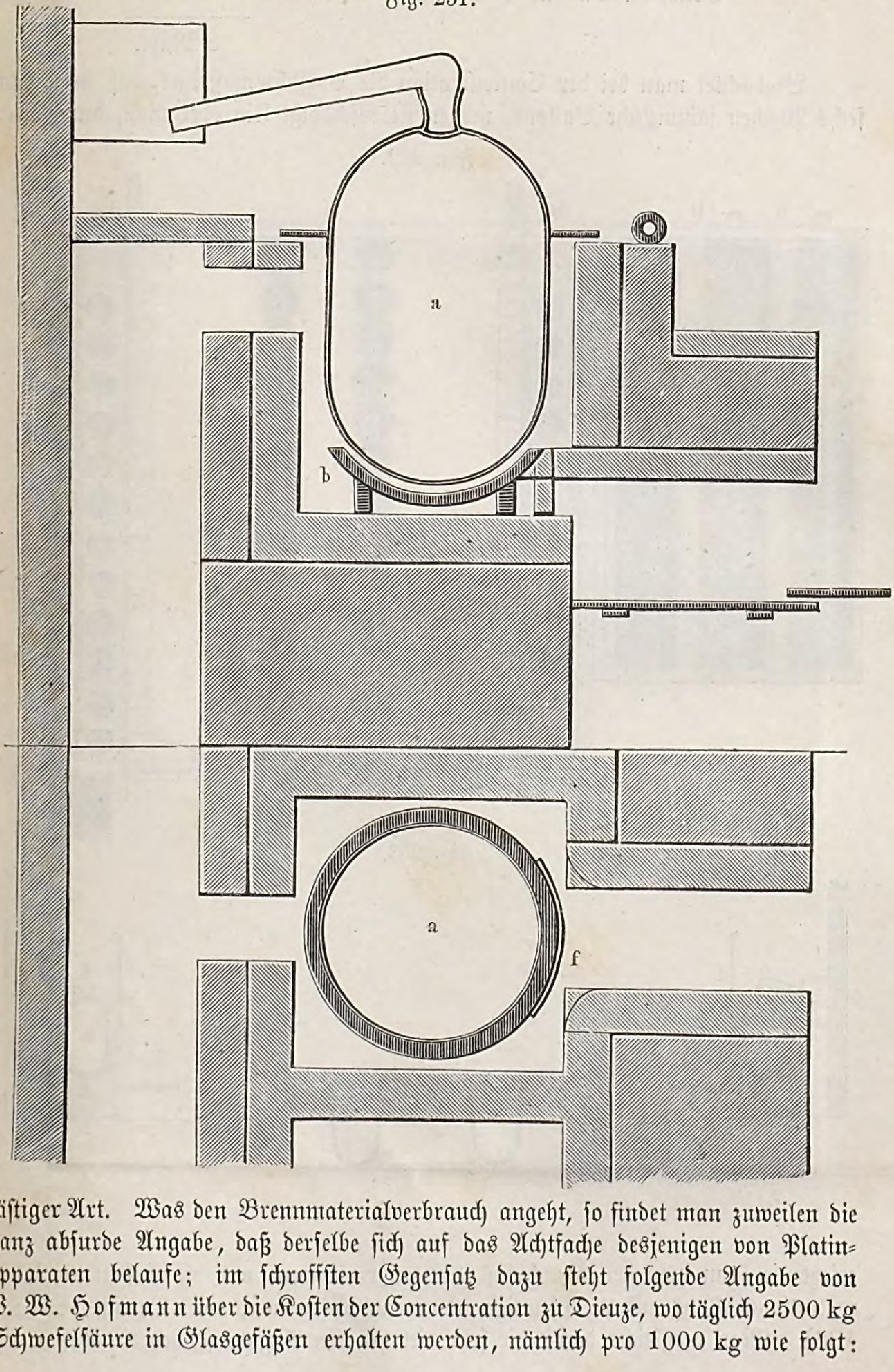
Die auf 60° concentrirte Säure ist gewöhnlich etwas gefärbt, besonders wenn sie mit Oberfeuer eingedampft worden ist, und man erkennt den Fortgang der Concentration schon daran, daß die Säure schließlich ganz farblos wird. Außerdem geht man wohl manchmal nach dem specif. Gewichte des Destillates, wie auch bei der Concentration in Platin, aber das erste Zeichen (Entfärbung der Säure) wird meist für hinreichend angenommen.

Nach einem Patent von Gridley (Bericht der deutschen chemischen Gesellschaft für 1872, V, 64) sollen mehrere Retorten terrassenförmig in einem schief ansteigenden Ofen angelegt und durch Heber so mit einander verbunden werden, daß die höchste mit wässeriger Schwefelsäure gespeist wird, welche nach einiger Concentration in die nächst untere fließt u. s. f. Die niedrigst liegende Retorte ist im heißesten Theile des Ofens. Diese Einrichtung, welche in mehreren Fabriken eingeführt worden ist, findet sich in Fig. 254 (a. S. 487) abgebildet (nach Roscoe-Schorlemmer's Lehrb. d. Chemie 1877, I, 281). Sobald die Säure in *B* auf die Concentration 1,84 gekommen ist, verbindet man die Retorten durch die Heber *fff* und läßt durch den Hahn *g* 60grädige Säure mit einer Temperatur von 150° einfließen; wenn diese in *B* anlangt, hat sie die nöthige Concentration und fließt durch das Kühlgefäß *h* in die Ballons *i* ab. Es wird also hierdurch die Glasretorten-Concentration zu einer continuirlichen Arbeit gemacht und zugleich Brennmaterial erspart.

Um das Springen der Retorten durch plötzlichen Luftzug zu hindern, wurden 1845 von Jones sogenannte „Protectoren" patentirt, bestehend aus zweitheiligen Aufsätzen von Eisenblech oder Thonmasse, welche den Hals der Retorte ganz bedecken. Da jedoch diese auch die Beobachtung der Flüssigkeit hindern, so sind sie sehr lästig, und man hat sie gar nicht nöthig, wenn man das Lokal so anlegt, wie oben beschrieben, also stets warm hält und durch Doppelthüren den Zug ganz ausschließt.

Was die Kosten des Concentrirens in Glas betrifft, so sind dieselben für Arbeitslohn natürlich höher als in Platingefäßen und die Arbeit ist auch sehr

Fig. 251.



lästiger Art. Was den Brennmaterialverbrauch angeht, so findet man zuweilen die ganz absurde Angabe, daß derselbe sich auf das Achtfache desjenigen von Platinapparaten belaufe; im schroffsten Gegensatz dazu steht folgende Angabe von P. W. Hofmann über die Kosten der Concentration zu Dieuze, wo täglich 2500 kg Schwefelsäure in Glasgefäßen erhalten werden, nämlich pro 1000 kg wie folgt:

Steinkohlen 200 kg	4 Mark.
Arbeitslohn	3 „
Bruch an Ballons	1 „
	8 Mark.

Beobachtet man bei der Concentration die Vorsichtsmaßregel, daß man nach sechs Wochen sämmtliche Ballons, mögen sie beschädigt sein oder nicht, durch neue

Fig. 252.

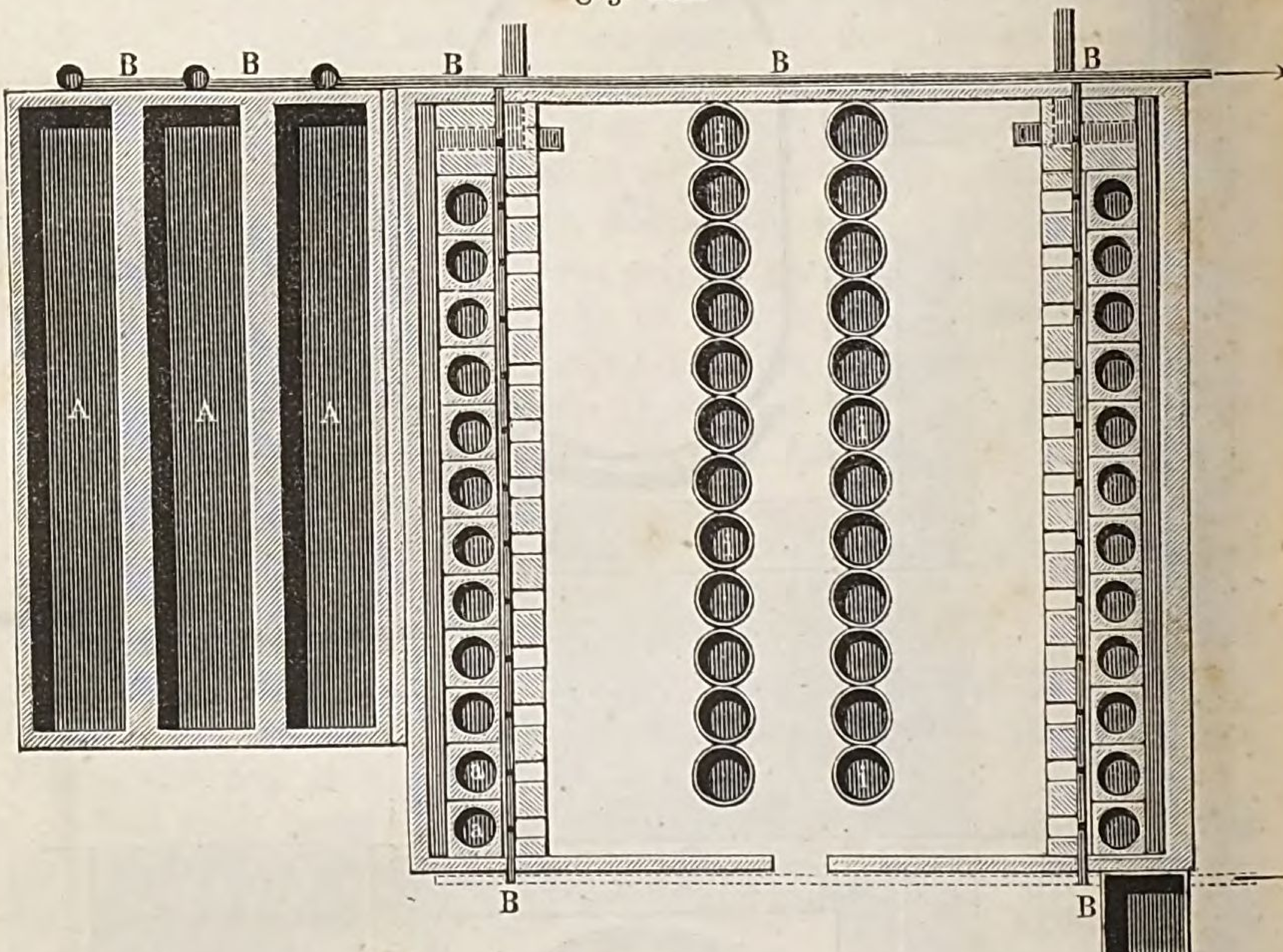
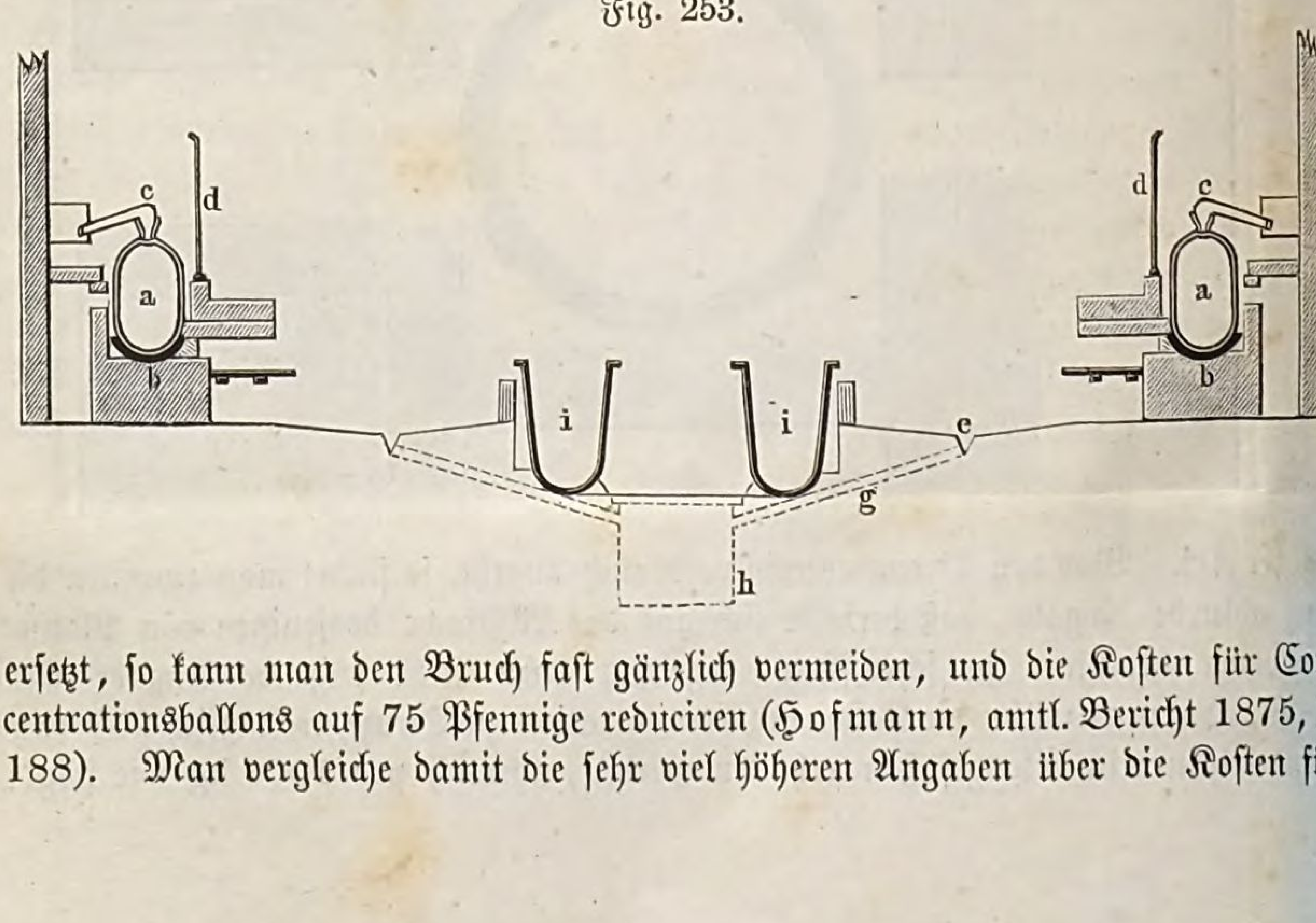


Fig. 253.



ersetzt, so kann man den Bruch fast gänzlich vermeiden, und die Kosten für Concentrationsballons auf 75 Pfennige reduciren (Hofmann, amtl. Bericht 1875, I, 188). Man vergleiche damit die sehr viel höheren Angaben über die Kosten für

(Zu Seite 487.)

Fig. 255.

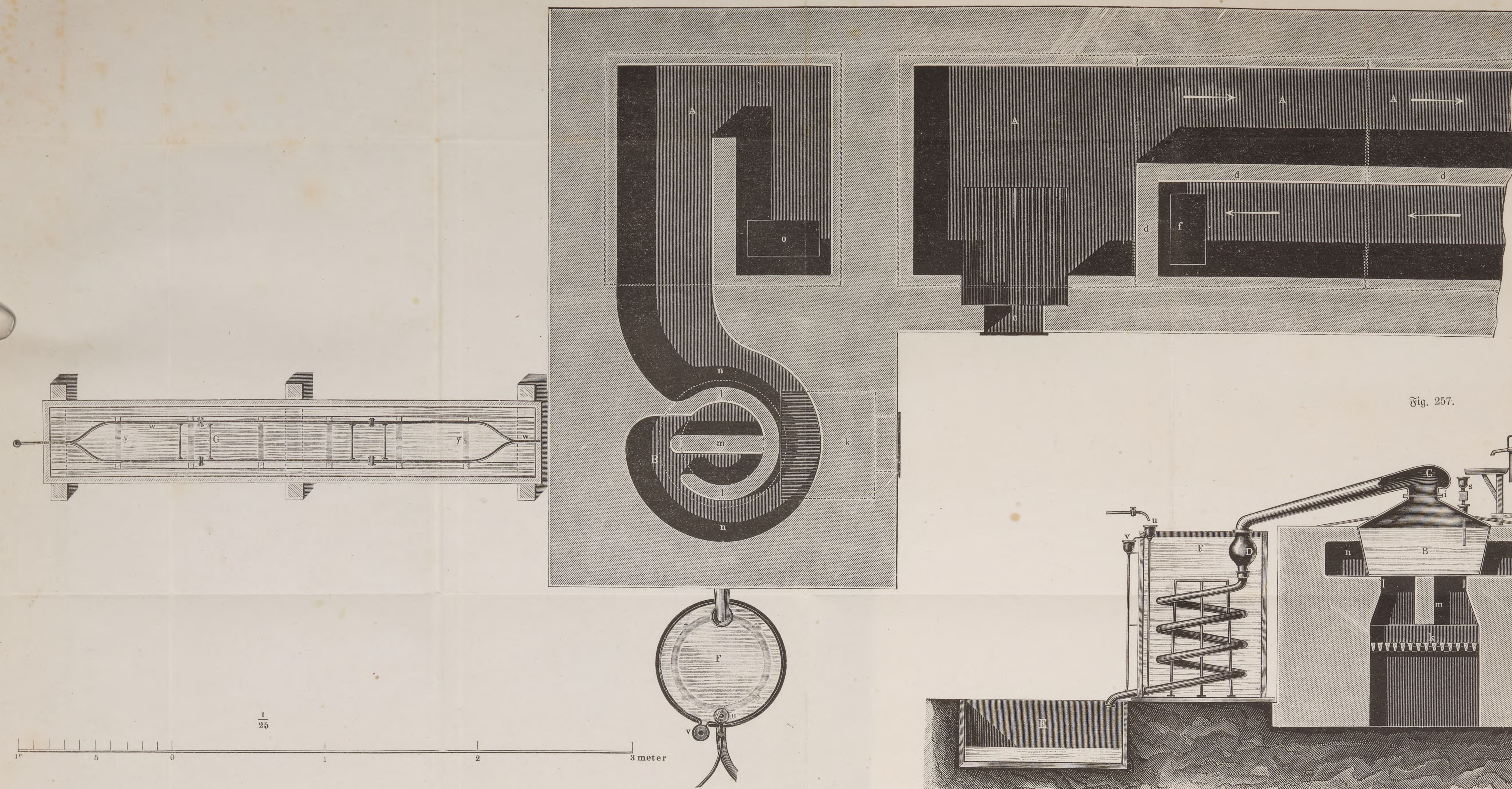


Fig. 257.

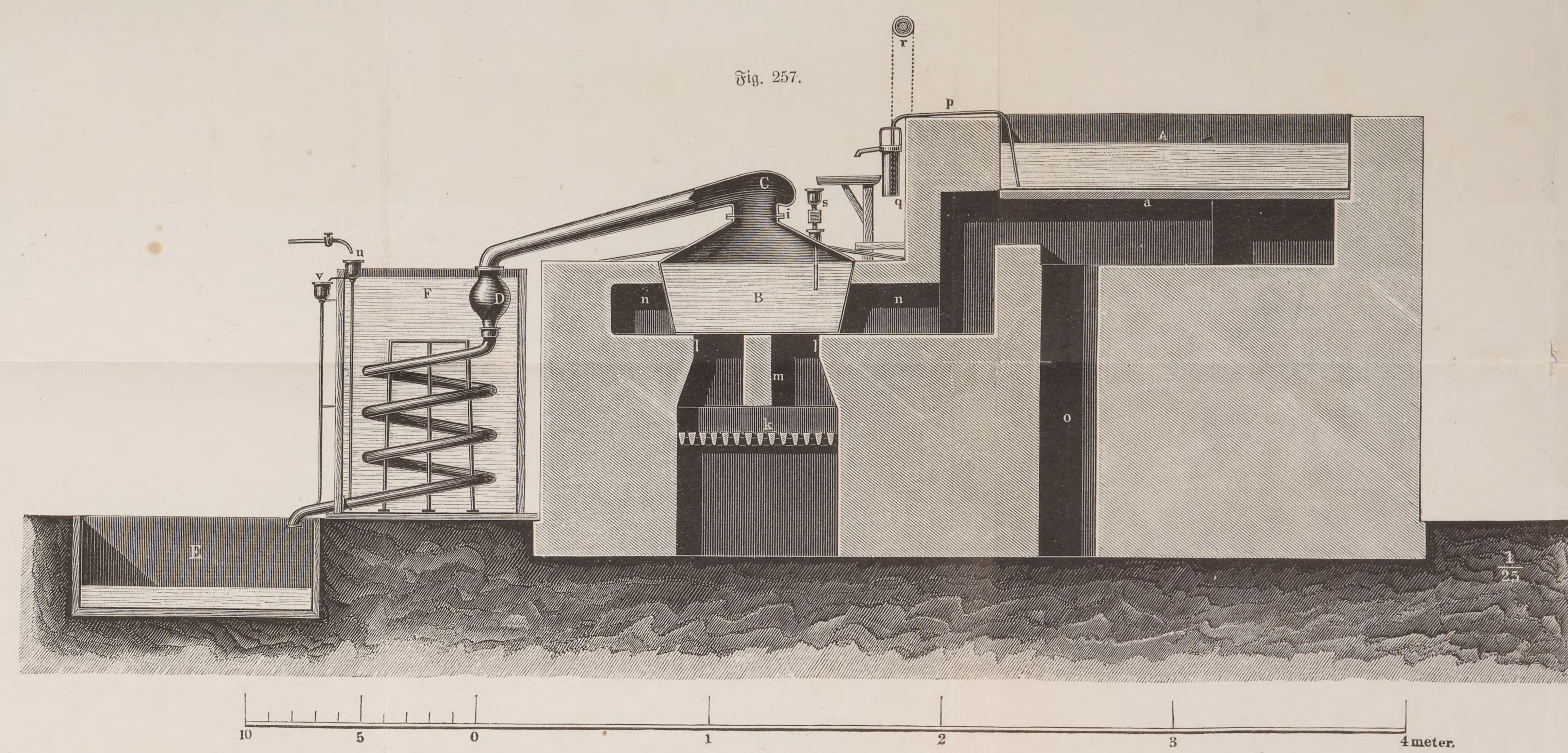
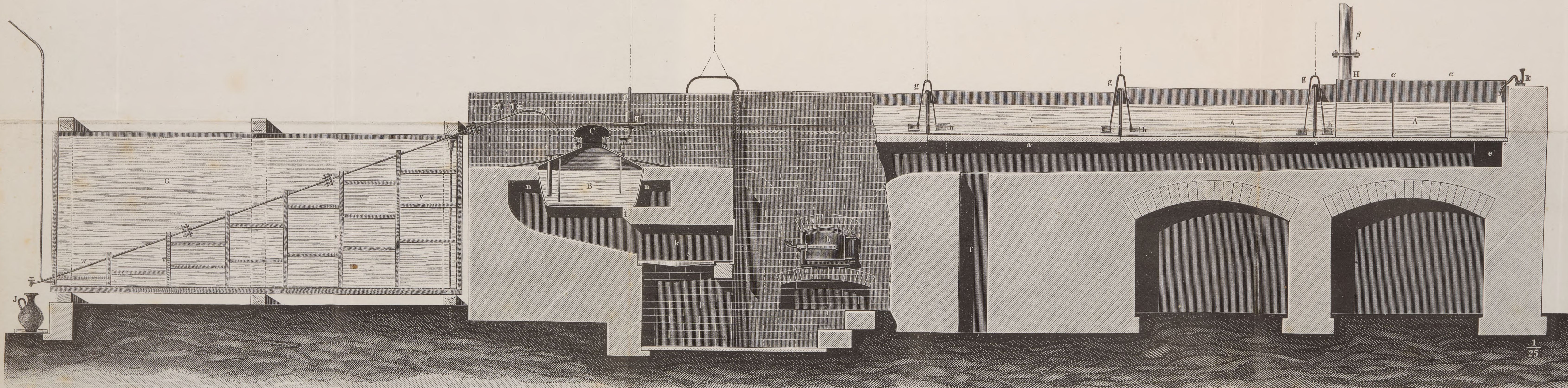


Fig. 256.



(Zu Seite 487.)

Fig. 255.

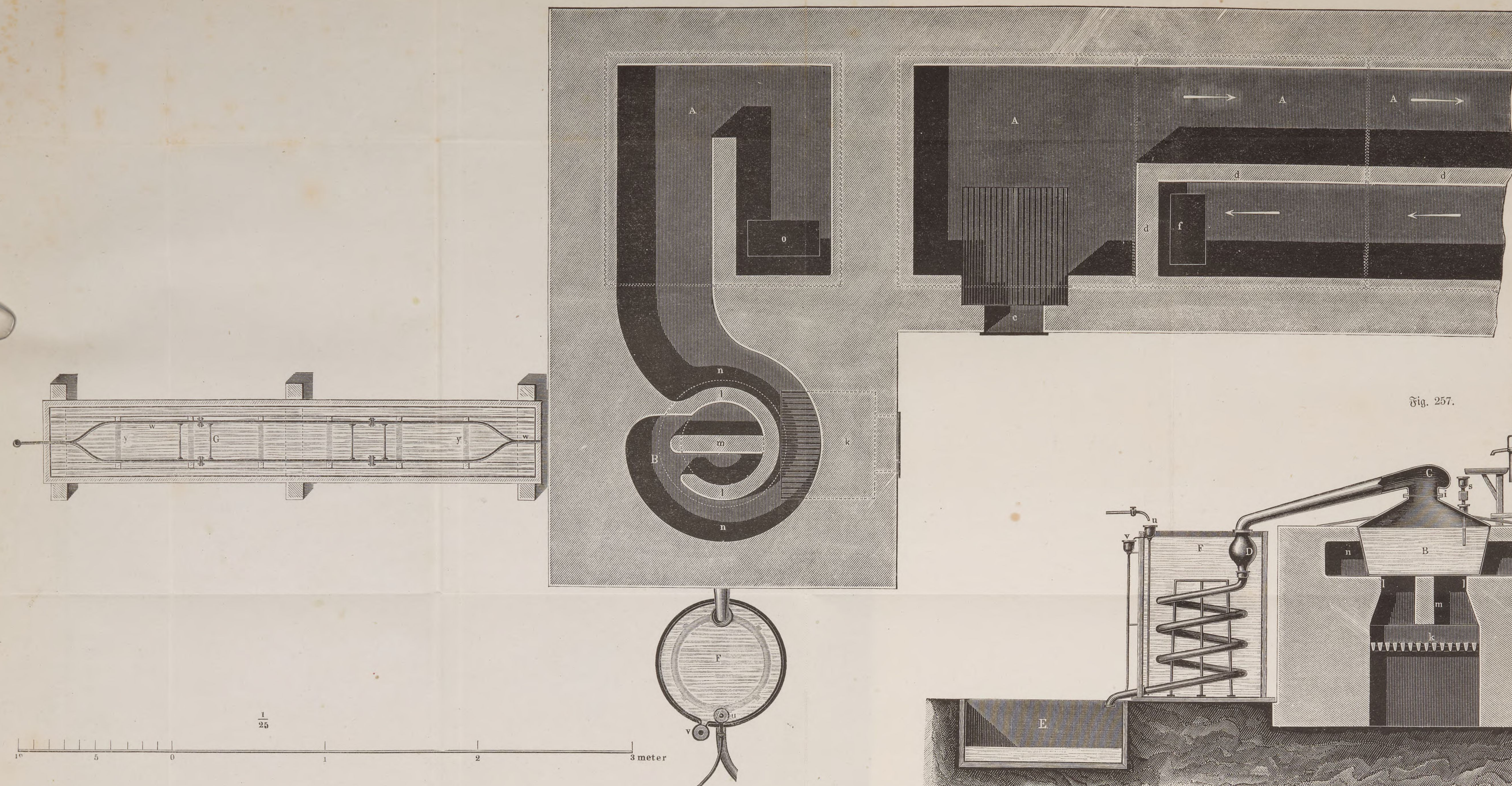


Fig. 257.

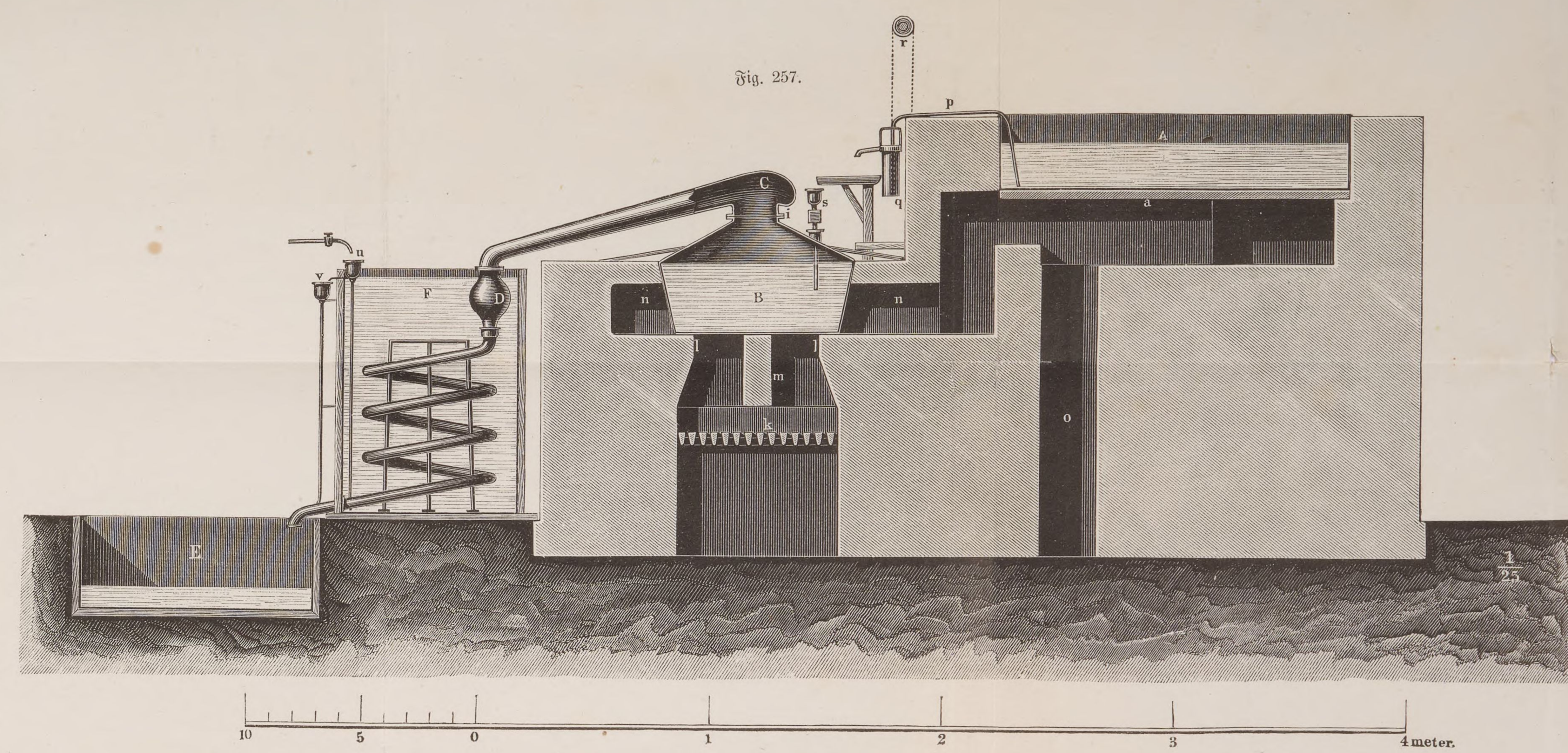
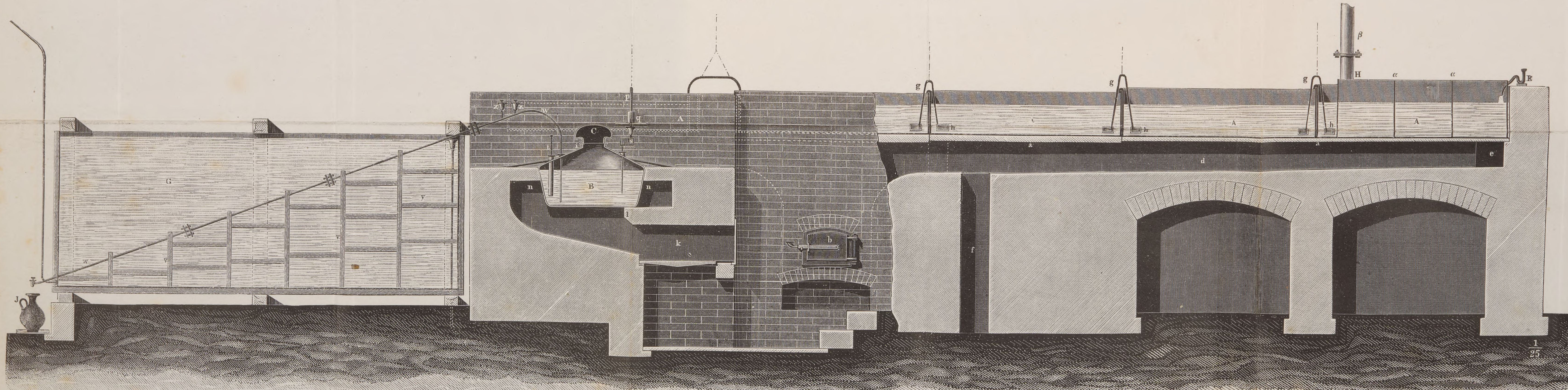


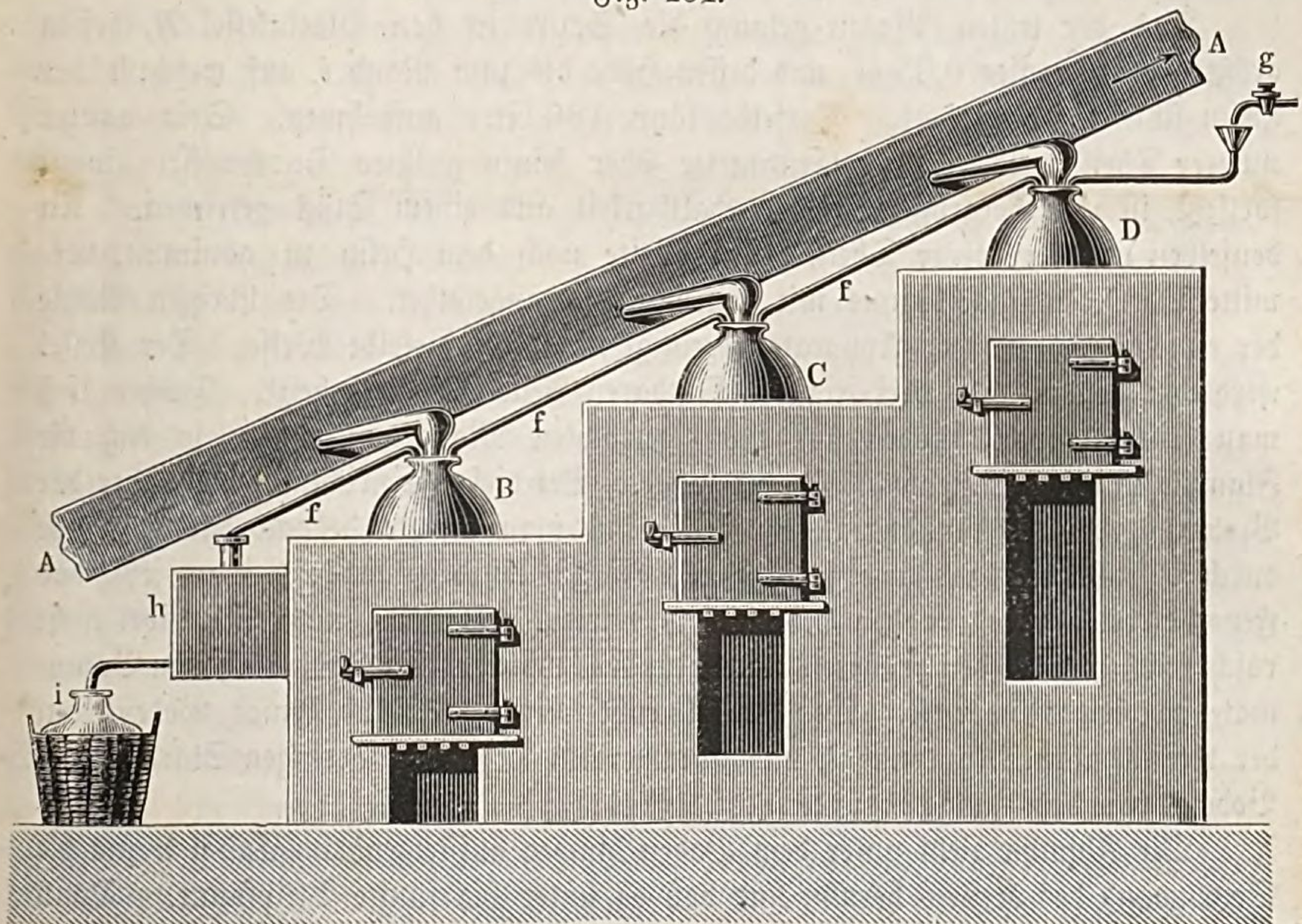
Fig. 256.



Abnutzung der Platinapparate von Hasenclever (weiter unten); andererseits die unverhältnißmäßig höheren Angaben für den Glasverbrauch bei Payen, welche sich freilich auf die unvollkommenen Ballons nach älterer Art beziehen.

Bei Tennant in Glasgow sollen (nach Payen 1877, I, 294) nur sieben Retorten jährlich zerbrechen. Man braucht in England für diesen Zweck Retorten

Fig. 254.



aus grünem Natronglas, welche in einigen Hütten mit besonderer Sorgfalt, von möglichst gleichmäßiger Dicke, geblasen und sehr langsam gekühlt werden. Sie werden z. B. von Perceval, Vickers & Comp. in Manchester zum Preise von 1 sh 4 d pro Pfund geliefert; eine Retorte wiegt etwa 60 Pfund.

Concentration in Platingefäßen.

Die ältere Disposition der Platinapparate zur letzten Concentration der Schwefelsäure wird von Schwarzenberg S. 441 ff. beschrieben, und seien in Fig. 255 bis 257 seine Zeichnungen wiedergegeben, sowie auch seine Beschreibung, mit dem Hinweis, daß auf die dabei erwähnten Bleipfannen schon oben auf S. 458 Bezug genommen worden ist.

Die vier ersten Pfannen werden durch eine besondere Feuerung geheizt, deren Thür *b* man im Aufriß Fig. 256 und deren Rost *c* man im Grundriß Fig. 255 sieht. Die Flamme bestreicht den ganzen Boden der über dem Rost befindlichen Pfanne, und wird dann durch die Mauerung *d*, Fig. 255, unter der hinteren Hälfte der drei übrigen Pfannen fortgeleitet, wendet sich bei *e*, Fig. 256, um die Mauer *d* herum, setzt ihren Weg rückläufig unter der vorderen Hälfte der Pfannen fort, und zieht durch den senkrecht absteigenden Canal *f*, Fig. 255 u. 256, nach

dem Schornstein. Diese vier Pfannen stehen dicht neben einander, Wand an Wand, ohne durch Zwischenmauern getrennt zu sein. Jede der drei höher stehenden Pfannen hat eine mit dem Hammer getriebene Schnauze, die sich über die Wand der nächst tiefer stehenden hinbiegt, und durch welche die Säure ohne Verlust überfließt, wenn durch Unaufmerksamkeit der Zufluß derselben für die Capacität der Heber zu stark oder wenn die Communication unterbrochen wird.

Aus der letzten Pfanne gelangt die Säure in den Platinkessel *B*, dessen größter Durchmesser 0,85 m, und dessen Höhe bis zum Rand *i*, auf welchem der Helm sitzt, 0,5 m beträgt. Derselbe kann 180 Liter aufnehmen. Sein ganzer unterer Theil, welcher einige Centimeter über seinen größten Durchmesser hinauf fortsetzt, ist zur Vergrößerung der Haltbarkeit aus einem Stück getrieben. An denselben wird der obere Theil, dessen Weite nach dem Helm zu abnimmt, vermittelst der Knallgasflamme mit reinem Gold angelöthet. Die übrigen Nähte der einzelnen Theile des Apparats vereinigt man auf dieselbe Weise. Der Kessel wird von dem in den drei Figuren sichtbaren Feuerherd *k* geheizt. Früher ließ man seinen ganzen Boden auf einer gewölbten Mauerung ruhen, so daß die Flamme nur die Seitenwände direct heizte. Bei dieser Einrichtung war aber der Verbrauch von Brennmaterial sehr groß, und man ersetzte deshalb das Gewölbe durch Eisenstäbe. Da diese sehr schnell zerstört wurden, so läßt man jetzt das Feuer direct auf den Boden des Kessels wirken. Derselbe nutzt sich dabei nicht rascher ab, als bei den früheren Einrichtungen, während der Verbrauch von Brennmaterial viel geringer ist. Der Kessel ruht mit dem Rand seines Bodens auf der kreisförmigen Mauerung *l*, und ist außerdem wegen der geringen Stärke seines Bodens von der Zunge *m* unterstützt.

Die Flamme zieht unter dem Boden hinweg aufsteigend im Canal *n* um die Seitenwand des Kessels herum, und von da unter die fünfte Bleipfanne. Dann geht sie durch den Canal *o* (Fig. 255 u. 257) in den Schornstein. Der vorspringende Theil der Mauerung, welcher den Zug *n* deckt, wird durch eine daraufliegende Eisentafel geschützt, die etwa 0,1 m breit über den Kessel hingreift. Diese Platte, und der nicht in der Mauerung liegende Theil des Kessels, werden zur Verminderung der Abkühlung und der Verdichtung bereits gebildeter Dämpfe mit Lehm überzogen. Dadurch wird erheblich an Brennmaterial gespart, und die Production vermehrt.

Die aus den Zeichnungen ersichtlichen Größen der beiden Roste sind für Braunkohlenfeuerung passend, und können erheblich vermindert werden, wenn man mit Steinkohlen oder mit Holz heizt.

Die Speisung des Kessels mit Schwefelsäure wird vermittelst des Hebers *p* besorgt, dessen eines Ende in die Pfanne und dessen anderes in das mit einem Ausflußrohr versehene kleine Bleigefäß *q* eintaucht. Da der Heber das Niveau der Flüssigkeit im Gefäß *q* mit demjenigen in der Pfanne fortwährend in gleiche Höhe bringt, so ist durch Senken und Heben jenes Gefäßes ein Mittel gegeben, den Zufluß der Säure aus der Pfanne nach Bedarf zu regeln. Dies geschieht vermittelst einer über die Rolle *r* (Fig. 257) laufenden Kette, an der das Gefäß *q* aufgehängt ist. Aus letzterem fließt die Säure durch den von Platin angefertigten Trichterapparat *s* (Fig. 256 u. 257) in den Kessel, welcher mit einem kurzen Hals ver-

sehen ist, der das Rohr des Trichters aufnimmt, und dabei durch eine daran angebrachte Deckelvorrichtung dicht geschlossen wird. Das Rohr selbst ist durch die im Kessel befindliche Schwefelsäure, in welche es eintaucht, gesperrt. Außerdem dient noch ein kleiner, zwischen dem Rohr und der Trichteröffnung angebrachter Kasten, den die Säure durchlaufen muß, zur Verhinderung des Austritts von Dämpfen. Dieser Kasten hat zwei Scheidewände, von denen eine mit der Decke vereinigt ist, und nur am Boden die Communication zwischen den Abtheilungen des Kastens zuläßt, während die andere am Boden angelöthet ist, und also diese Communication nur an der Decke gestattet. Auf solche Weise bewirkt die Säure, welche im Kasten zurückgehalten wird, einen vollständigen Verschluß.

Um das Niveau der im Kessel befindlichen Schwefelsäure zu beobachten, dient ein aus Platin gefertigter Schwimmer. Er spielt in einem Rohr, welches in derselben Weise, wie das Trichterrohr in den Kessel eingesetzt ist.

Der Helm *C* wird in den weiten Hals des Kessels so tief eingesteckt, als es ein ihn umgebender, angelötheter Ring, der sich dicht auf den starken Rand des Kesselhalses auflegt, gestattet. Zwischen diesen Rand und den Ring des Helmes bringt man eine dünne Lage von Asbest, und drückt dann jene beiden vermittelst Schraubenklammern aus Eisen fest aneinander. Dadurch wird eine vollständige Dichtigkeit der Fuge erzielt. Der Arm des Helmes mündet in eine Bleikugel *D*, Fig. 257, an welcher er mit Ring und Schrauben befestigt wird, nachdem die Fuge mit Kitt aus Mennig und Oel verstrichen worden ist. An die Bleikugel ist ein Schlangenrohr aus Blei angelöthet, in welchem die abdestillirende schwache Schwefelsäure verdichtet wird, um sich im Bleireservoir *E* zu sammeln. Dies Rohr ruht auf einem eisernen, gewöhnlich verzinnten Gestelle, in dem aus Blei angefertigten Kühlgefäß *F*. In das letztere fließt durch das Rohr *u* beständig kaltes Wasser ein, und läuft dann erwärmt oben aus dem Schnabel *v* wieder ab.

Die concentrirte Schwefelsäure wird durch den aus Platin gefertigten Heber *w*, Fig. 255 u. 256, abgezogen. Derselbe reicht mit seinem kurzen Schenkel fast bis auf den Boden des Platinkessels. Der lange Schenkel des Hebers geht durch ein Kühlgefäß *G*, in welches fortwährend kaltes Wasser durch ein Rohr unten zugeführt wird und dann erwärmt am entgegengesetzten Ende oben wieder abläuft. Der im Kühlgefäß befindliche Theil des Hebers ist zur Beförderung der Abkühlung in zwei Arme gespalten, die durch Querstäbe mit einander verbunden sind, wie man es in Fig. 255 sieht. Er wird mit einem goldenen Hahn geschlossen, durch welchen sich der Abfluß der Schwefelsäure beliebig regeln, oder auch ganz verhindern läßt. Um die Säure mit gehöriger Geschwindigkeit abziehen zu können, muß der Heber so construirt sein, daß sich der Hahn mindestens 0,5 m tiefer, als der Boden des Kessels befindet. Zur Füllung des Hebers dienen zwei kleine mit eingeschliffenen Platinstöpseln versehene Trichter *x*, Fig. 256, welche oben am langen Schenkel so angebracht sind, daß sie dessen höchsten Punkt überragen.

Nachdem man den Hahn des Hebers geschlossen, und beide Trichter geöffnet hat, gießt man durch einen der letzteren so viel Schwefelsäure ein, als zur vollständigen Füllung des Hebers erforderlich ist, wobei die darin enthaltene Luft durch den zweiten Trichter entweicht. Darauf werden die Stöpsel wieder eingesetzt.

Um den Heber bequem transportiren und handhaben zu können, wird der-

selbe aus mehreren, gewöhnlich aus vier Stücken angefertigt, an deren Verbindungsstellen sich Ansätze befinden, die wasserdicht in einander eingeschliffen sind, und durch Schraubenklammern zusammengepreßt werden.

Zur Unterstützung des Hebers befindet sich im Kühlgefäß ein Holzgestell *y*.

Der Concentrationsproceß wird Tag und Nacht ohne Unterbrechung fortgesetzt und kann bei der aus unseren Zeichnungen ersichtlichen Disposition, bei welcher die beiden Feuerungen ganz nahe zusammenliegen, sehr bequem durch einen Arbeiter ausgeführt werden.

Die Fläche der fünf Bleipfannen ist mehr als hinreichend, um alle Schwefelsäure welche das von Schwarzenberg beschriebene Kammersystem liefert, von 52° bis auf 62° B. bei so gelindem Feuer zu concentriren, daß mit dem Wasserdampf nur ganz geringe Mengen von Schwefelsäure entweichen, und daß man also die Operation ohne erheblichen Verlust und ohne daß die Arbeiter durch saure Dämpfe belästigt werden, ausführen kann. Dies würde nicht möglich sein, wenn man mit einer Pfannenfläche arbeiten wollte, die im Verhältniß zur Production kleiner als diejenige der beschriebenen Apparate wäre.

Die zu concentrirende Säure läßt man continuirlich in die erste Pfanne einfließen, und regelt den Zufluß so, daß dadurch fortwährend das verdampfende Wasser und die Säure, welche man aus der fünften Pfanne zur Speisung des Platinkessels abzieht, ersetzt werden. Diese Säure muß heiß in der fünften Pfanne ungefähr 57° B. haben, da sie dann bei der Abkühlung bis auf die gewöhnliche Temperatur der Atmosphäre ungefähr 62° B. erreicht. Man füllt den Kessel bis zu seinem größten Durchmesser damit an, und erhält den Stand der Säure während der Versiedung durch Nachfüllen auf dieser Höhe.

Bei der Concentration im Platinkessel sind zwei verschiedene Verfahrungsweisen üblich, nämlich die continuirliche und die intermittirende Arbeit.

Bei der continuirlichen Arbeit hält man den Hahn des Hebers beständig so weit offen, daß in ununterbrochenem Strahl diejenige Menge von Schwefelsäure aus dem Kessel regelmäßig ausfließt, welche in demselben concentrirt werden kann, und gleichzeitig läßt man aus der Bleipfanne continuirlich so viel Säure in den Platinkessel einfließen, als erforderlich ist, um ihn beständig gehörig gefüllt zu erhalten. Der Stand der Säure wird durch die Beobachtung des Schwimmers controlirt.

Um den Gang des Processes zu beurtheilen, beobachtet man den Grad der Schwefelsäure, welche aus dem Heber abläuft, und den Grad derjenigen, welche sich aus den abdestillirenden Dämpfen im Helm und im Schlangenrohr verdichtet. Die Stärke beider steht in bestimmtem Verhältniß zu einander, und die Beobachtung des Grades der aus den Dämpfen verdichteten Säure gestattet folglich einen Schluß auf die Stärke des Products, welches nach einiger Zeit abfließen wird. Man läßt die abdestillirende Säure niemals schwächer als 45° B. werden, wobei dann die concentrirte Säure $65^1/_2$ B. bekommt. Stärkere Säure läßt sich nicht mit Vortheil und auch nicht mit Regelmäßigkeit und Sicherheit durch die continuirliche Arbeit gewinnen, weil bei derselben der Inhalt des Kessels beständig durch die zufließende schwache Säure verdünnt und verändert wird.

Wenn die abdestillirende Säure erheblich schwächer als 45° B. wird, so nimmt auch nach kurzer Zeit die Stärke der aus dem Heber ausfließenden Säure

ab. Man muß dann, zur Herstellung des normalen Verhältnisses, entweder das Feuer verstärken, oder den Abfluß der concentrirten und den Zufluß der zu concentrirenden Säure vermindern, ja selbst für kurze Zeit unterbrechen.

Bei der continuirlichen Arbeit kann man in dem beschriebenen Platinapparat etwas mehr als das Maximum der von Schwarzenberg zu Grunde gelegten Production, also über 1700 kg concentrirte Schwefelsäure täglich darstellen.

Säure, welche eine größere Stärke als $65^1/_2{}^0$ B. haben soll, bereitet man durch intermittirende Arbeit. Dabei wird die Versiedung bei fortwährend geschlossenem Hahn so lange fortgesetzt, bis die bei gehörig gefülltem Kessel überdestillirende Säure 48⁰ B. hat. Sobald dieser Punkt erreicht ist, unterbricht man den Zufluß der Schwefelsäure aus der Bleipfanne, ermäßigt das Feuer, indem man das Brennmaterial vom Rost abzieht, und zapft dann möglichst rasch einen Theil vom Inhalt des Kessels in Krüge ab. Die Menge der abgezapften Säure darf niemals so groß sein, daß das Niveau der im Kessel zurückbleibenden völlig bis zum Feuerzug *n* herabsinkt, weil der Kessel sehr bald schadhaft werden würde, wenn die Stellen, welche dem Feuer ausgesetzt sind, nicht fortwährend mit Säure bedeckt blieben. Bei dem beschriebenen Apparat kann man jedes Mal 100 kg Schwefelsäure abziehen. Nachdem dies geschehen wird der Kessel wieder aus der fünften Bleipfanne angefüllt, wobei deren Communication mit der vierten unterbrochen werden muß, weil sonst aus dieser bei dem raschen Abfluß eine erhebliche Menge von nicht genügend starker Säure mit in den Platinkessel übergehen könnte.

Wenn die Arbeit ohne Versäumniß betrieben wird, so kann man täglich 15mal oder einmal in je 96 Minuten Säure abziehen. Man producirt dann also täglich 1500 kg Schwefelsäure, welche bei diesem Verfahren eine Stärke von 66^0 B. bekommt. Daß diese Production erheblich geringer sein muß als die bei continuirlicher Arbeit mögliche, folgt aus der Unterbrechung der Feuerung während der Dauer des Abziehens der Säure.

Wenn man die Schwefelsäure vollständig bis zu Monohydrat concentriren will, so muß man die Versiedung so lange fortsetzen, bis die überdestillirende Säure selbst diese Stärke erlangt hat. Da hierzu eine weit längere Dauer der Operation erforderlich ist, und da sich der Siedepunkt der Säure dabei bis auf 338^0 C. erhöht, so wächst der Verbrauch von Brennmaterial für eine gleich große Production bedeutend. Außerdem wird der Platinkessel durch stärkere Zusammenziehungen und Ausdehnungen in Folge von größeren Temperaturdifferenzen weit eher schadhaft. Dazu kommt, daß sich die Zinsen des bedeutenden Anlagecapitals auf eine erheblich geringere Menge von Säure vertheilen.

Die Productionskosten des Monohydrats sind hiernach bedeutend höher, als diejenigen einer etwas schwächeren Schwefelsäure. Dasselbe wird deshalb auch nur in geringer Menge bereitet und nur zu Zwecken, die eine so starke Säure durchaus erfordern. Es wird als stärkste oder extra concentrirte Schwefelsäure zu erhöhten Preisen in den Handel gebracht.

Am vortheilhaftesten ist nach Obigem die continuirliche Arbeit, bei welcher im Verhältniß zur Productionsmenge der kleinste Aufwand von Brennmaterial und von Zeit erforderlich ist, und bei welcher außerdem die Abnutzung des Platinkessels am geringsten ist, weil die Temperatur immer in gleichmäßiger, nicht sehr bedeu-

tender Höhe erhalten werden kann. In neuerer Zeit wird deshalb auch die bei weitem größte Menge aller Schwefelsäure auf diese Weise concentrirt.

Die Säure, welche man aus dem Platinkessel abzapft, läßt man zunächst in Krüge aus hartgebranntem Thon fließen, welche je 10 kg davon fassen. In Fig. 256 giebt *J* das Bild eines solchen Kruges. Beim Abzapfen stellt man denselben unter den Hahn des Hebers in eine flache Bleischale, in der die etwa verschüttete Säure aufgefangen wird. Da die Säure noch warm aus dem Heber abfließt, so muß sie mehrere Stunden in den Krügen stehen bleiben, bevor sie in die Gefäße, in denen sie versendet werden soll, gefüllt wird. Dabei vermehrt sie ihre Stärke durch Contraction in Folge vollständiger Abkühlung um etwa $1/2^0$ B.

Die aus dem Platinkessel bei der Concentration abdestillirende schwache Schwefelsäure ist selbstverständlich viel reiner, als die in den Bleikammern gewonnene und kann deshalb in manchen Orten vortheilhaft verwendet werden. Wo dies nicht der Fall ist, wird sie in der Regel in das Bassin einer Bleikammer gegossen, und muß dann bei der Berechnung der Production gehörig berücksichtigt werden.

Man erleidet bei der Concentration durch Verdampfung, Verschüttung u. s. w. einen Verlust an Schwefelsäure, der sich bei sorgfältiger Arbeit auf 1 bis höchstens 2 Proc. beläuft.

Bei dem im Vorstehenden geschilderten Betrieb sind täglich etwa 550 kg guter Steinkohlen, oder deren Aequivalent eines anderen Brennmaterials erforderlich.

Hierzu müssen nun folgende Zusätze gemacht werden. Um eine Idee von der Größe, Leistung und dem Preise der Platinapparate zu geben, seien folgende Angaben, nach Kerl-Stohmann's Chemie, 3. Aufl. VI, 325 gemacht. Ein Kessel in Oker hatte 0,90 m oberen, 0,81 m unteren Durchmesser; 0,435 m Höhe, wog mit Zubehör 40 kg, faßte 300 Liter und lieferte täglich 3100 kg Säure von 66⁰; er kostete circa 42 000 Rmk. Ein Freiberger Kessel hatte unten 0,994 m, im Bauche 1,10 m, am Helm 0,314 m Durchmesser; Höhe bis zum Bauch 0,425 m, ganze Höhe 0,733 m; Gewicht mit Zubehör 63 kg, faßt 400 Liter und concentrirt täglich etwa 3000 kg Säure; Preis 70 560 Frcs. Endlich ein Apparat, dessen Blase 63, Helm 2, Helmrohr und Schwimmer 2, Heber 10, zusammen 81 kg wiegt, kostet etwa 80 000 Frcs.; man producirt damit täglich 4000 kg Säure von 66⁰ oder bei continuirlicher Arbeit 6000 kg Säure (von $65^1/_2{}^0$). Die Kosten für Zinsen und Abnutzung sind täglich auf 24 Frcs. angegeben, was auf 4000 kg 60 Cent., auf 6000 kg 40 Cent. per 100 kg ausmacht. Der Preis des Platins ist, wie man schon aus obigen Angaben sieht, allmälig gesunken; er betrug noch um 1857 1200 Frcs. per Kilogramm, aber 1872 750 Frcs.; 1877 wieder 1020 Frcs.

Bode giebt (Dingl. Journ. CCXXI, 543) folgende Gewichte und Leistungen einiger älterer Platinkessel nach eigenen Erfahrungen:

Platingewicht inclusive aller Nebenbestandtheile.	Leistung an 66grädiger Säure in 24 Stunden.
80,0 kg	7250 kg
41,5 „	3750 „
39,0 „	1950 „
58,0 „	5000 „

In Folge der drohenden Concurrenz, welche den Platinblasen gemacht wurde, erst durch die Verbesserungen in den Glasretorten, dann neuerdings durch den combinirten Platin-Bleiapparat von Faure und Keßler, haben die beiden großen Fabrikanten von Platinapparaten (Desmoutis, Quennessen & Co. in Paris und Johnson, Matthey & Co. in London) die Construction der Platinblasen wesentlich verbessert, und sie namentlich viel leichter gemacht, indem die größte Stärke nur in dem, dem Feuer direct ausgesetzten, Boden gelassen wurde. So hatten z. B. Johnson, Matthey & Co. schon 1867 zu Paris einen Apparat für 5000 kg täglich zu nur 41000 Frcs., und einen solchen für 8000 kg täglich zu 62500 Frcs. ausgestellt. Ihre älteren Apparate sind genauer dargestellt in Fig. 258 und Fig. 259.

Die erstere stellt die „flache Form", die zweite die „hohe Form" der Kessel dar; bei der letzteren sieht man zugleich, wie der Helm erst etwas ansteigt, um die anfangs condensirte schwache Säure wieder in den Kessel zurückfließen zu lassen (die punktirten Linien zeigen die ältere, bei den französischen Apparaten noch heute übliche Form des Helmes an). In Folge der englischen Construction des Helmes erhält man zwar weniger schwache Säure, aber eine geringere Leistung an concentrirter Säure, als mit den französischen Apparaten.

Fig. 258.

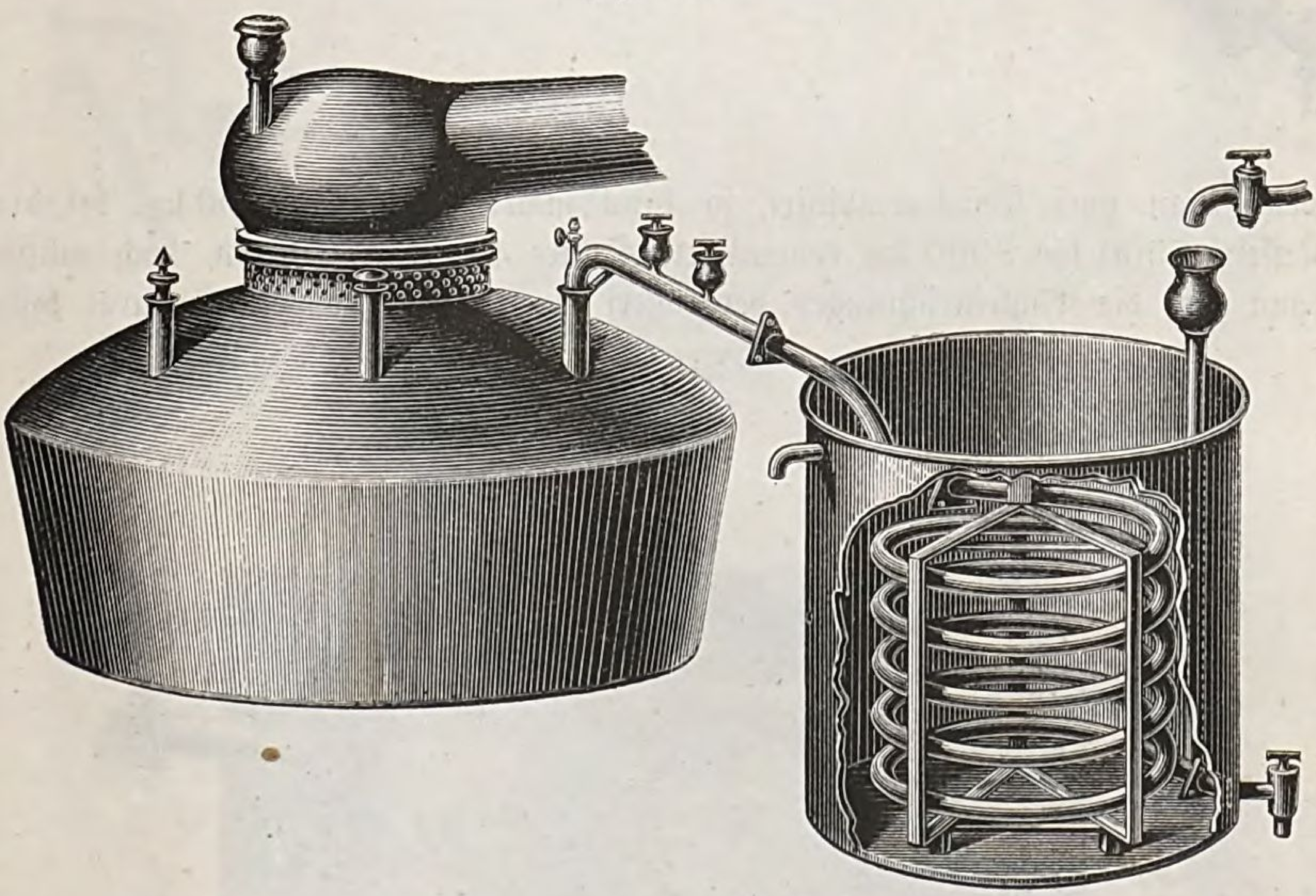
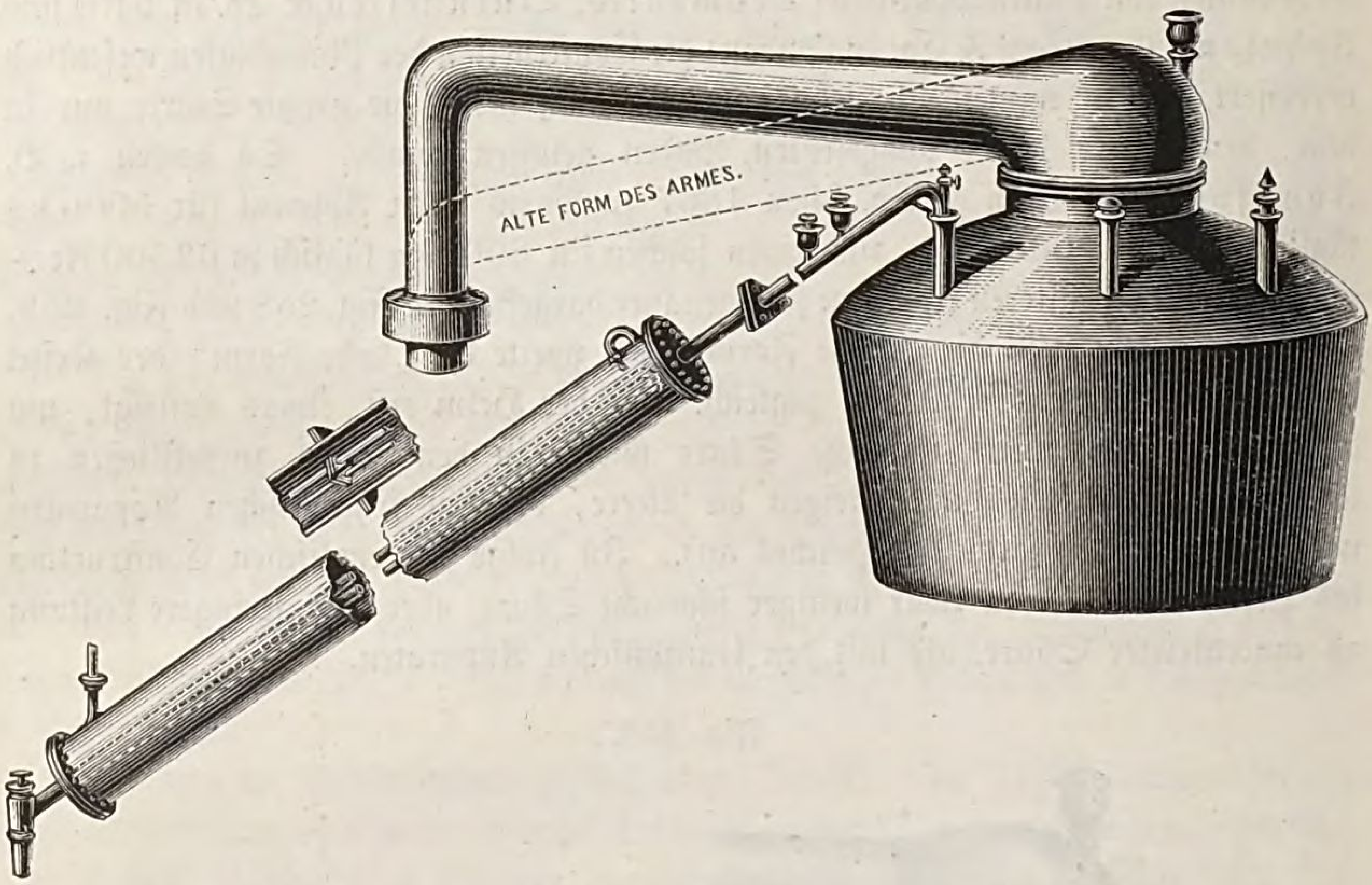


Fig. 260 zeigt eine Kühlvorrichtung von besonderer Construction, welche ebenfalls bei englischen Apparaten zuweilen angewendet wird.

Die leichteste Construction der englischen Platinblasen, bei der nur der Boden erhitzt wird, und welche noch ganz neuerdings (1876) am meisten empfohlen wurde, zeigt die Fig. 261 an, zugleich mit einem neuen Kühlapparat. Ein solcher Kessel war 1862 auf der Londoner Ausstellung und hat seitdem regelmäßig über 2000 kg Säure producirt, er kostet inclusive Helm, Röhren und Kühler nur

675 Pf. St. = 13500 Mark, und die größten Reparaturkosten in 14 Jahren haben sich nur auf 600 Mark belaufen. Das System ist auf continuirliche Arbeit berechnet;

Fig. 259.



wenn man zwei Kessel combinirt, so kann man 4500 bis 5000 kg, bei drei Kesseln 7500 bis 8000 kg concentrirte Säure täglich produciren, doch müssen dann auch die Kühleinrichtungen vergrößert werden; der doppelte Apparat kostet

Fig. 260.

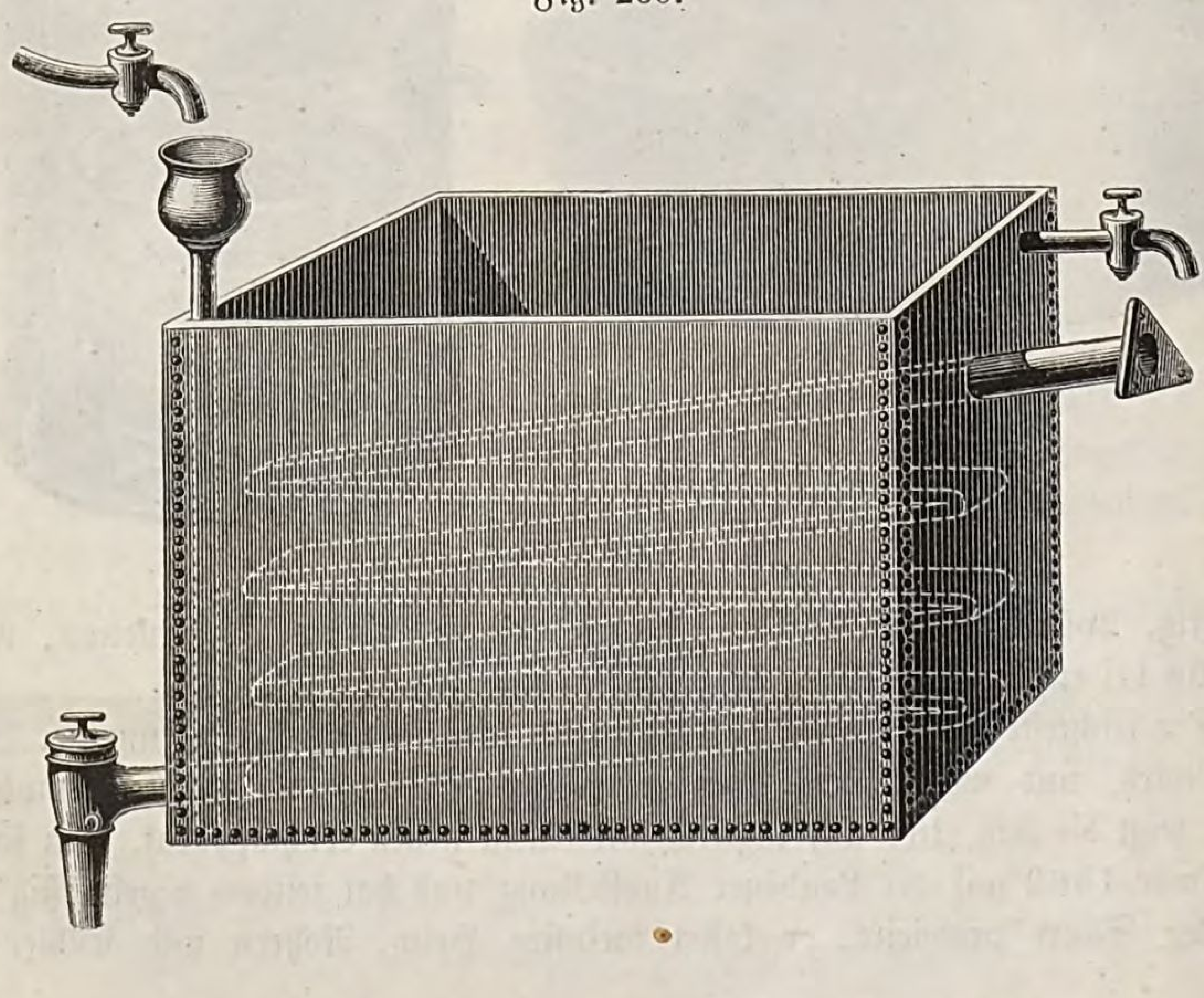
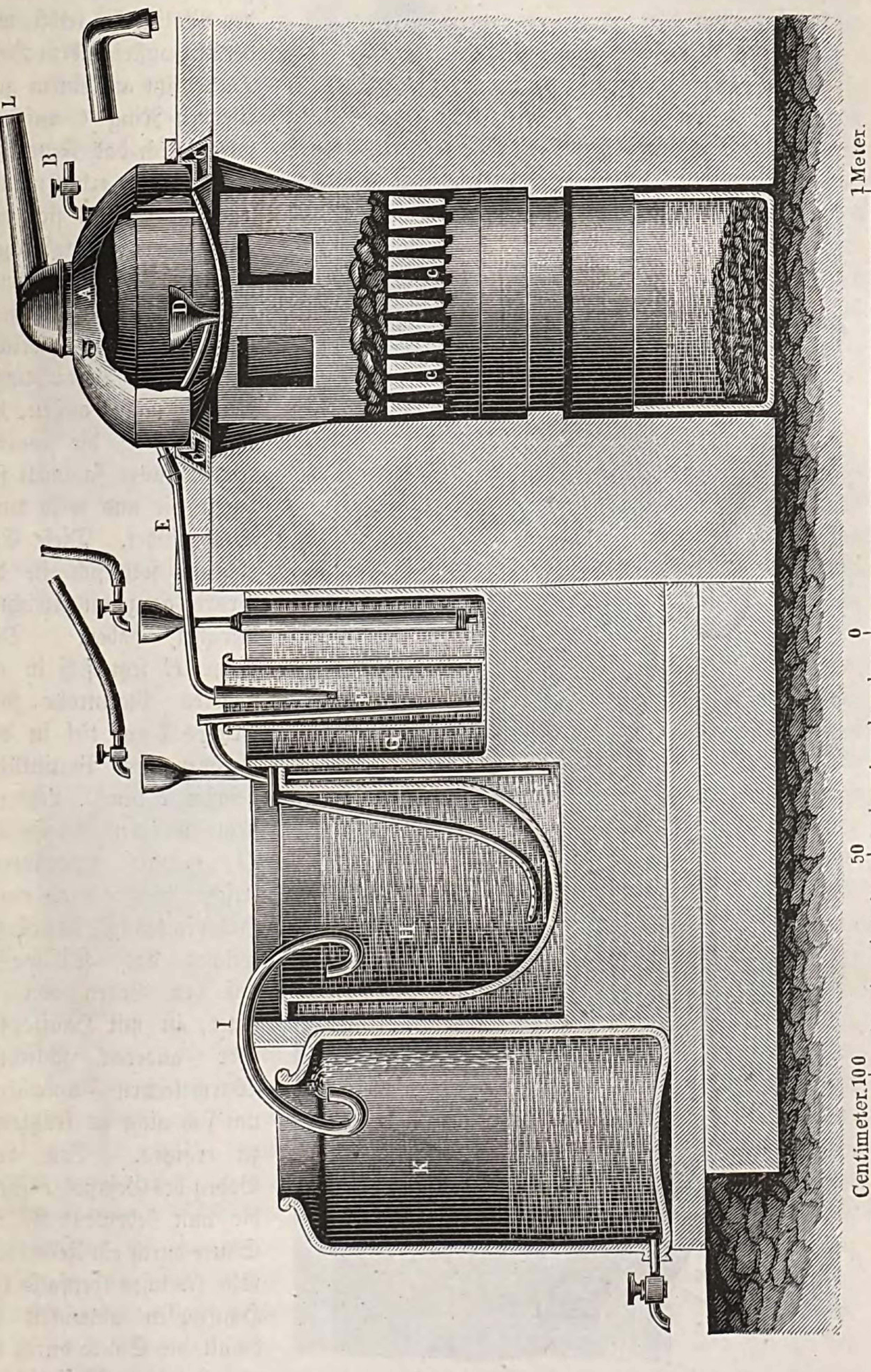


Fig. 261.



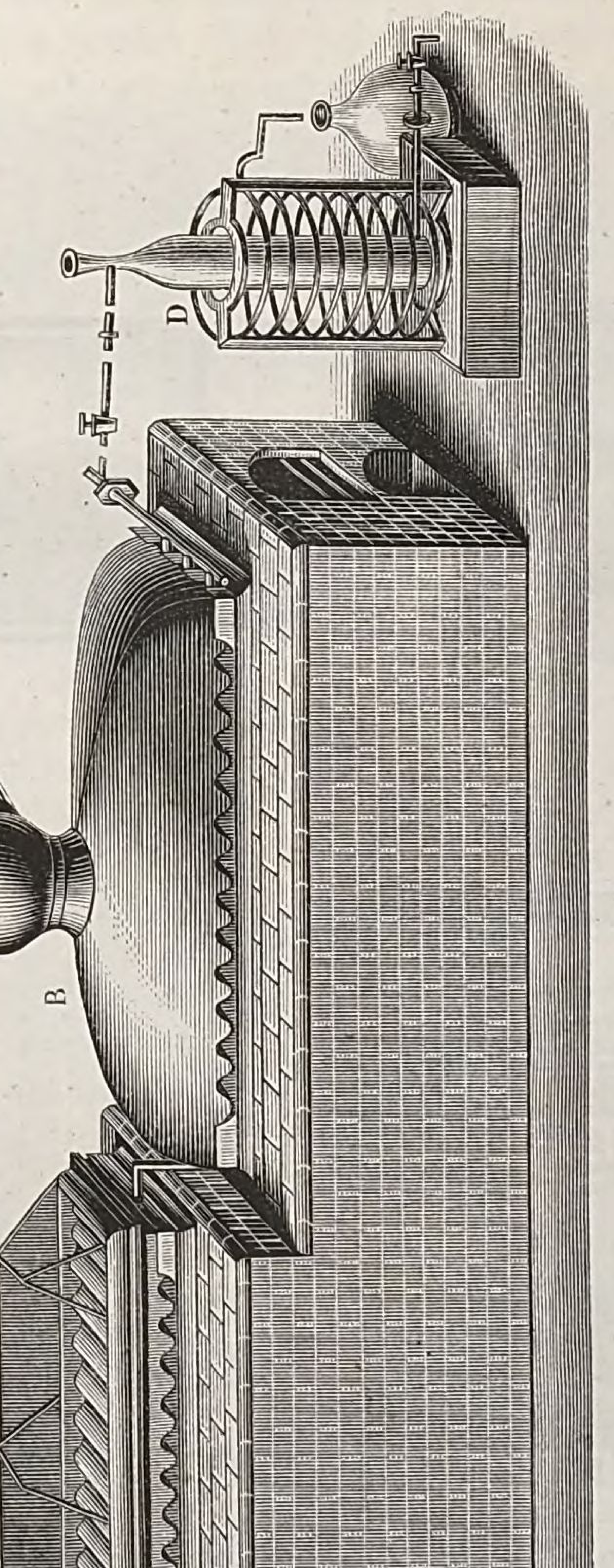


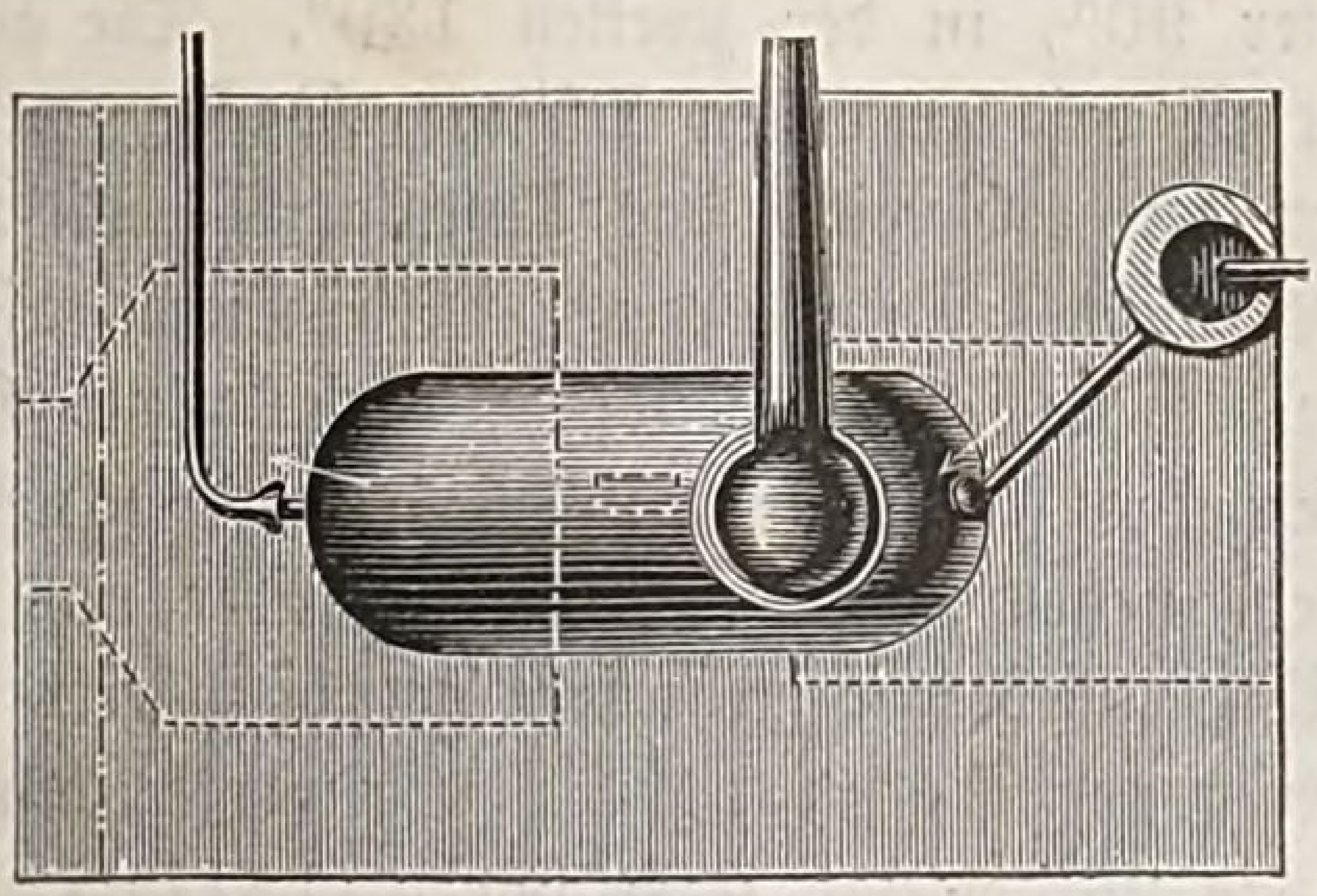
Fig. 262.

24 000 Mark, der dreifache 35 000 Mark. *A* ist der Platinkessel selbst, wieder mit ansteigendem Helm *L*; er sitzt auf einem gußeisernen Ring *C* auf und wird durch das Feuer auf dem Roste *c* erhitzt; unter letzterem befindet sich eine mit Wasser gefüllte Aschenpfanne. In dem Centrum des Kesselbodens bemerkt man den Trichter *D*, welcher durch das Verbindungsrohr *E* nach außen hin communicirt; die concentrirte Säure sammelt sich darin an und wird durch *E* abgeführt. Diese Einrichtung soll sich in der Praxis ganz ausgezeichnet bewährt haben. Das Rohr *E* setzt sich in ein anderes Platinrohr fort, welches 5 cm tief in den Trichter des Platinkühlgefäßes *F* taucht. Letzteres steht in einem Bleigefäße *G*, welches fortwährend frisches Wasser durch einen Hahn empfängt; das Rohr, welches das Kühlwasser auf den Boden von *G* leitet, ist mit Hanfzöpfen oder anderen schlechten Wärmeleitern umwickelt, um sich nicht zu frühzeitig zu erhitzen. Von dem Boden des Gefäßes *F* fließt die nun bedeutend kühlere Säure durch ein Ueberlaufrohr (welches ebenfalls mit Hanfzöpfen umwickelt ist, damit die Säure durch die obere heiße Wasserschicht

nicht wieder erwärmt wird) in den Kühler *H* aus Steinzeug, welcher ebenfalls noch in einem Kaltwasserbottich steht. Der Heber *I*, aus Blei oder Steinzeug, zieht die Säure von da in die große Steinzeugflasche *K*, aus welcher die nun ganz hinreichend gekühlte Säure durch einen Hahn beliebig abgelassen wird.

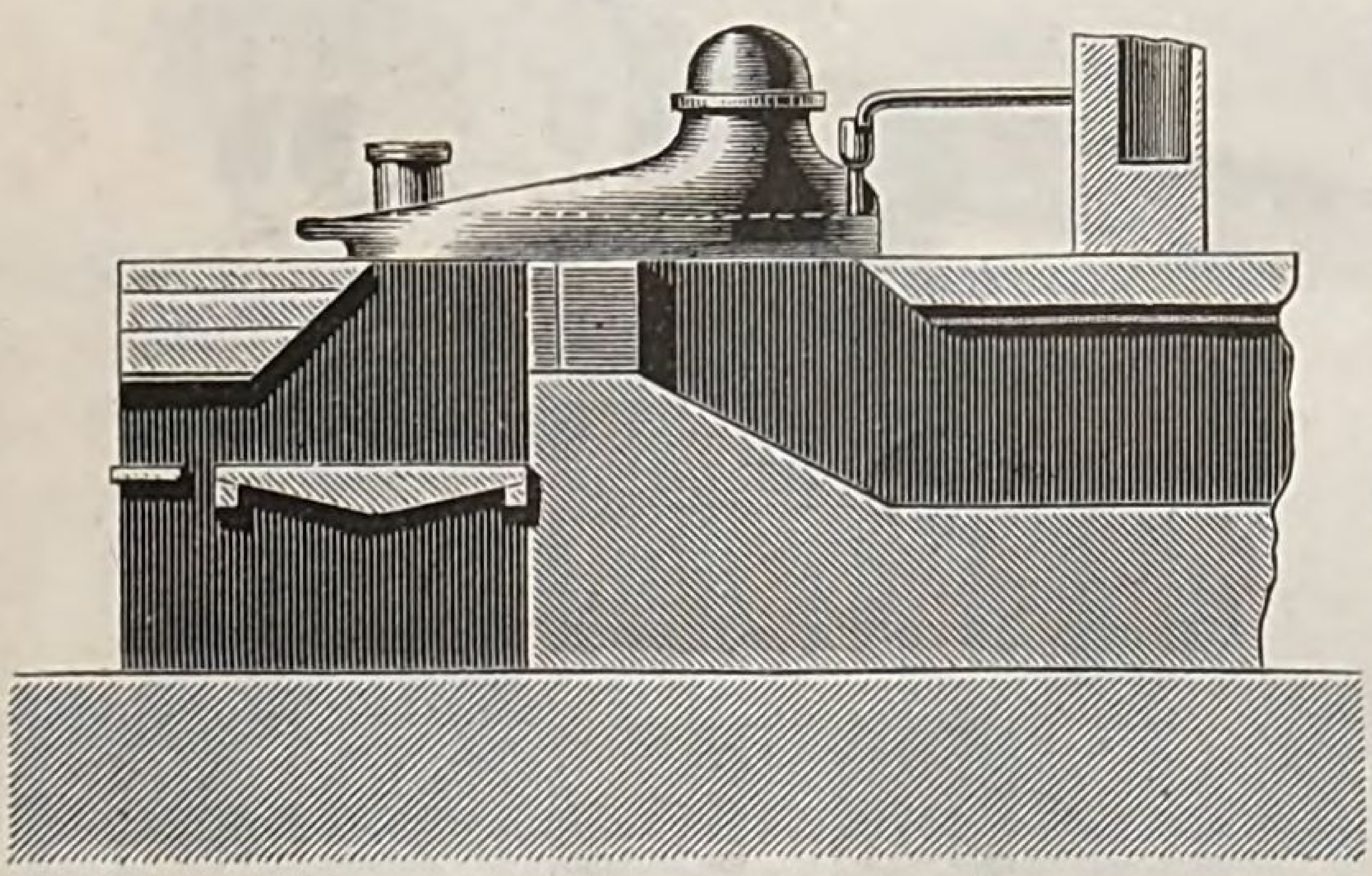
Noch in demselben Jahre (1876) construirten Johnson Matthey & Comp. eine ganz abweichende Kesselform, „System Delplace", welche die Idee von Faure und Keßler, mit ganz dünner Säureschicht zu arbeiten, adoptirt, und dadurch vermindertes Platingewicht und außerdem durch Anwendung eines welligen Kesselbodens Vergrößerung der Heizfläche bewirkt. Bode hat diesen Apparat zuerst beschrieben (Dingl. Journ. CCXXI, 542); er ist in den Figuren 262 bis 264 veranschaulicht.

Fig. 263.



Der Kessel *B* ist nicht mehr von runder Form, sondern länglich viereckig oder oval, und zwar für eine Production von 4 bis 5000 kg 66grädiger Säure in 24 Stunden 0,02 × 0,46 m; die Säure tritt am hinteren Ende ein und am vorderen wieder aus (Fig. 263 und 264, nach der Zeitschrift f. chem. Großgew. I, 90); ein Heber ist nicht mehr vorhanden, sondern wird durch einen Ueberlauf ersetzt. Ein solcher Kessel wiegt einige 20 kg und kostet inclusive Auslauf, Kühler, Eisenring etc. etwa 20 000 Mark. Außerdem liefert die Firma noch Platinpfannen mit gewelltem Boden, nach Prentice's Patent wie sie Fig. 262 bei *A* zeigt; doch können statt dieser auch gewöhnliche Bleipfannen vorhanden sein.

Fig. 264.



Genauere (und theilweise dem Obigen widersprechende) Angaben über diese Apparate sind vom Director Stroof aus Griesheim in der Chem. Industrie I, 194 gemacht worden; man hat dort drei solcher Apparate, bestehend aus je einem geschlossenen Kessel mit Helm, 900 mm lang und 450 mm breit, und je zwei offenen Pfannen, 1250 mm lang und 450 mm breit; letztere sind 120 mm hoch, und befindet sich am oberen Rande eine um die Platinpfanne laufende Rinne, welche an zwei Stellen mit Abläufen versehen ist. Die Pfanne hat eine doppelte Bleibedachung mit dazwischen circulirendem Wasser; ein 52 mm weites Bleirohr führt die nicht condensirten Dämpfe senkrecht in die freie Luft. Die sich an der inneren Wand condensirenden Flüssigkeiten gelangen in die Rinne und fließen

aus dieser ab, wobei sie einen hydraulischen Verschluß bilden. Dazu gehören noch sechs Bleipfannen mit 23 qm Heizfläche. Die Feuerung wird durch außerhalb angebrachte Gasgeneratoren bewirkt. Täglich werden in dem System 6000 kg Schwefelsäure von 1,843 aus Kammersäure von 1,55 concentrirt, wozu 1300 bis 1350 kg Förderkohlen aus dem Saarbecken erfordert werden. Die Säure läuft aus den Bleipfannen 125 bis 135° C. warm und mit 1,68 specifischem Gewicht (bei 15°); in der ersten Platinpfanne kommt sie auf 1,74 und 195°, in der zweiten auf 240 bis 250° und 1,81 specifisches Gewicht; unter dem Bleidache der ersten Pfanne zeigt das Thermometer 90°, in der zweiten 130°. Die an der Wand sich condensirende Flüssigkeit ist bei der ersten Pfanne Wasser, bei der zweiten Schwefelsäure von 1,03 specifischem Gewicht, das Destillat des mit Helm versehenen Kessels hat 1,45 specif. Gewicht. Der Apparat sei einfacher als der von Faure und Keßler und bewähre sich in jeder Weise; der geschlossene Kessel inclusive Nebenapparaten wiegt 18 kg und jede Pfanne 9 bis 10 kg. (Hiernach sollte es scheinen, als ob zwischen dem neuen Systeme der Engländer und demjenigen von Faure und Keßler der Unterschied nur mehr sehr gering wäre.)

Die neuere französische Construction von Desmoutis Quennessen und Le Brun in Paris ist in Fig. 265 u. Fig. 266 gezeigt, nach Payen (1877) I, 335, jedoch mit der dort nicht angedeuteten Einrichtung des Abzugshebers, welche Hasenclever angegeben hat (Bericht der deutschen chem. Gesellschaft, 1872, S. 507).

Fig. 265.

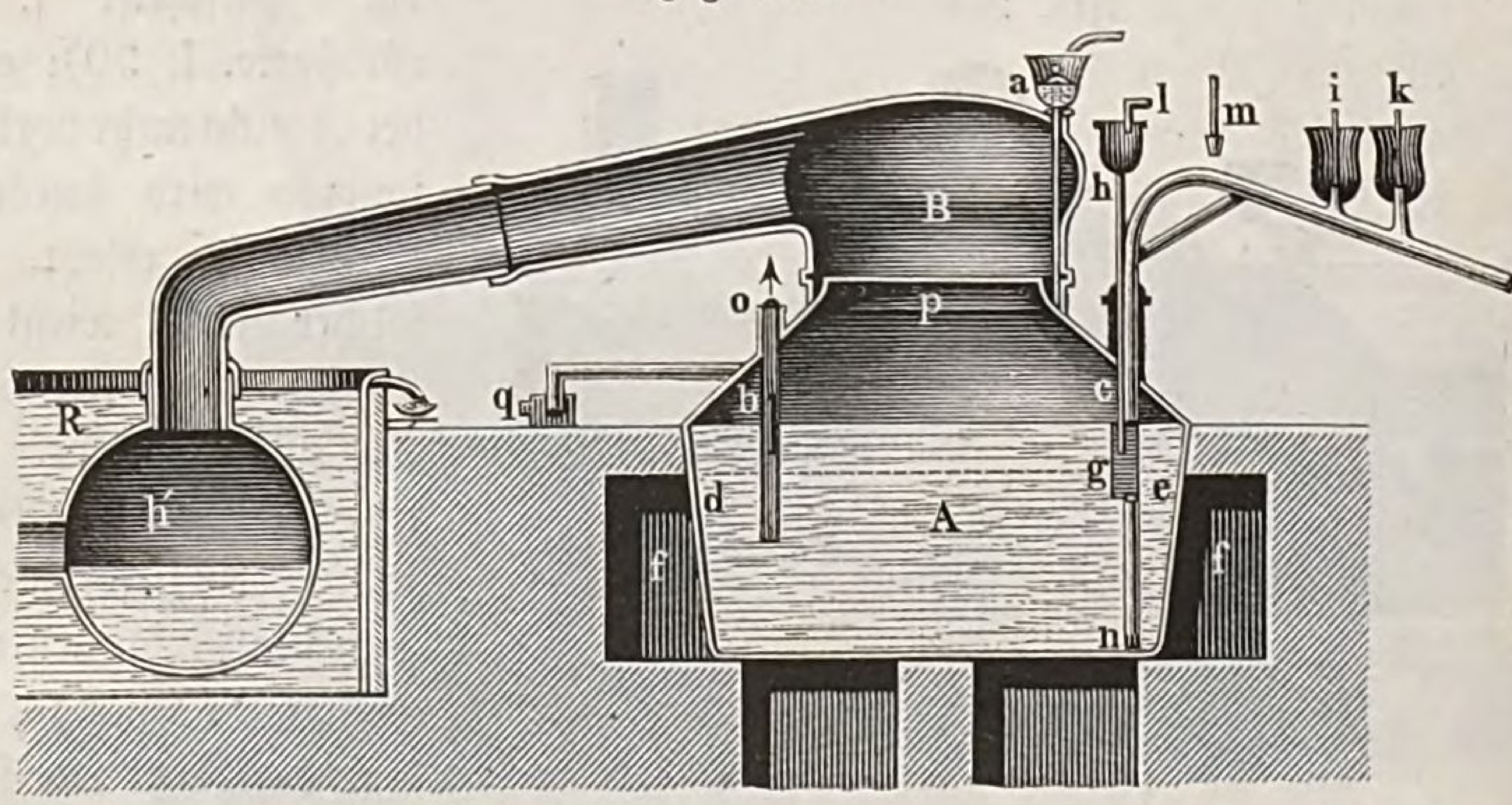
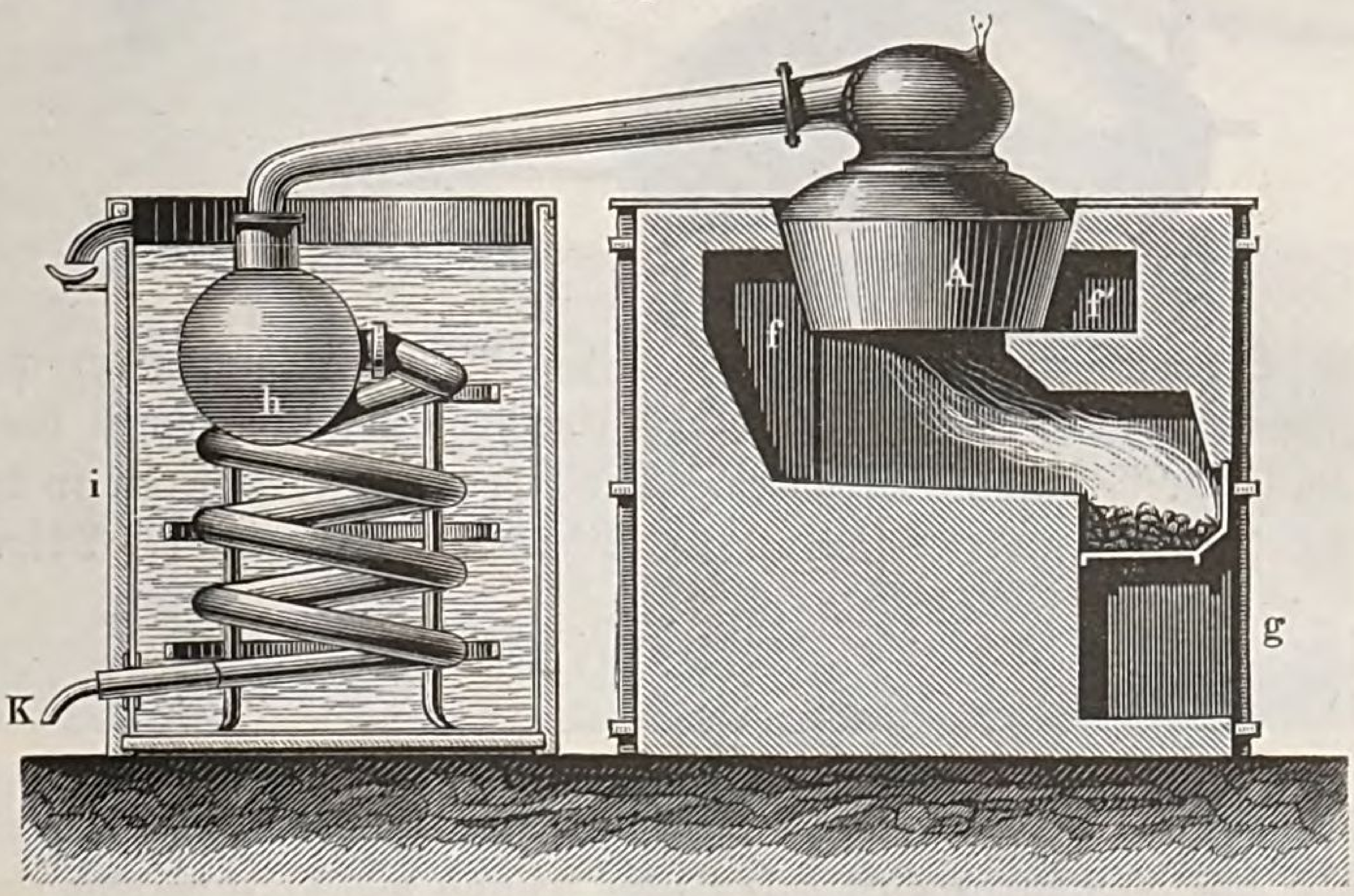


Fig. 265 zeigt die Blase *A* mit dem Helm *B*, welcher ein wenig über den Hals derselben herübergreift. Durch den Trichter *a* mit Verschlußglocke läuft die 60grädige Säure continuirlich ein und wird durch die Löcher in dem in den Helm hineinragenden Theile des Blasenhalses *p* in kleine Tröpfchen vertheilt, welche aus den Wänden der Blase herabfließen und sich schon etwas concentriren, ehe sie nach unten gelangen. Bei *o* ist der Schwimmer eingesenkt. Der Abzugsheber ist (nach Hasenclever's Construction) folgendermaßen eingerichtet. Damit nicht durch ein Versehen des Arbeiters so viel Säure abgezogen wird, daß der Stand derselben unter die Linie *de* herabsinkt, wo dann die Feuerungszüge *ff* das Platinblech ohne Schutz durch Flüssigkeit von innen berühren, und es zum Glühen

und eventuell zum Reißen bringen, ist an dem Heber ein Röhrchen *gh* angebracht, dessen untere Oeffnung bis zu dem niedrigsten Säurestande reicht, welcher im Apparate zulässig ist. Steht die Flüssigkeit in dem Apparate oberhalb *de*, so ist die Oeffnung *g* bedeckt und der Heber functionirt in gewöhnlicher Weise, indem er die stark concentrirte Säure vom Boden des Apparates abzieht. Sinkt der Säurestand aber unter *de*, so saugt der Heber bei *g* Luft und läuft ab. Auf diese Weise kann der Apparat nie so leer werden, daß das Platinblech glühend wird und der Heber muß erst wieder durch die Trichter *i* oder *k* aufgefüllt werden. Wenn man

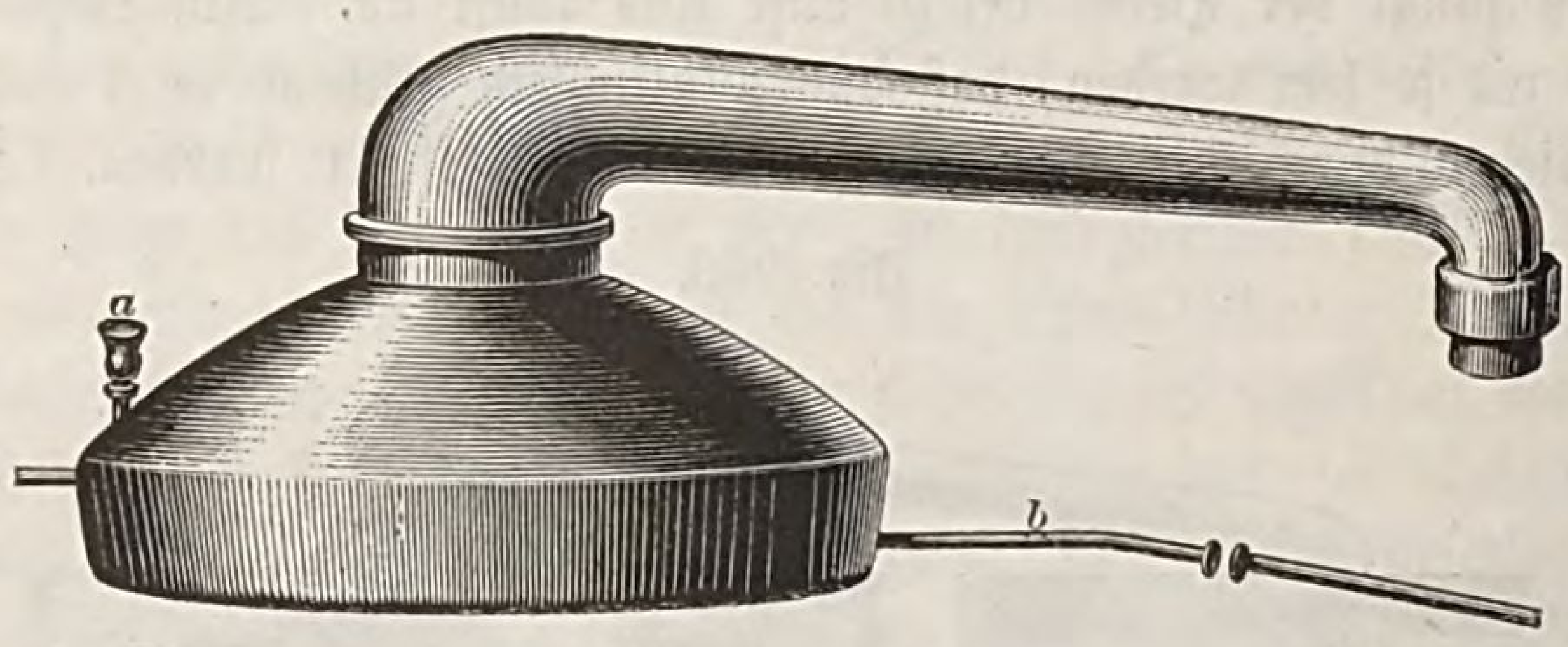
Fig. 266.



ausnahmsweise den ganzen Apparat entleeren will, so entfernt man den Deckel *l*, setzt den Stöpsel *m* bei *h* ein und kann dann die Säure aus dem Kessel bis zu dem Punkte *n* ganz abhebern. Um andererseits ein zu hohes Füllen des Kessels zu vermeiden, wobei die Säure schließlich bei *o* überlaufen würde, ist der Ueberlauf *q* angebracht, so daß der Säurestand automatisch immer zwischen den Grenzen *bc* und *de* gehalten wird. Die in dem Helm *B* entweichenden Dämpfe gelangen in die bleierne Hohlkugel *h'*, welche immer halb voll ist, da das Schlangenrohr des Kühlbottichs *R* von der Mitte seiner Höhe abgeht. Dadurch wird es vermieden, daß die herabtropfende Säure das Blei an der betreffenden Stelle schnell abnützt. Bei *K* fließt die condensirte schwache Säure ab. Der Heber, dessen langer Schenkel ein einfaches langes, mit Wasser gekühltes Rohr ist, führt die concentrirte Säure in ein System von vier bis sechs Bombonnes mit offenen Hälsen, welche bis an den Hals in kaltem Wasser stehen, und unter einander durch Glasheber verbunden sind; aus dem letzten gestattet ein Platinheber mit Hahn, die abgekühlte Säure in die Versandtballons fließen zu lassen. Durch diese Kühlvorrichtung wird zugleich die Klärung und das Abziehen der Säure befördert. Diese großen und tiefen Apparate werden auch jetzt noch viel benutzt; die Pariser Firma hat aber 1876, angeregt durch die Concurrenz mit Faure und Keßler's Apparat, eine ganz neue Kesselform in den Handel gebracht, welche, ebenso wie diejenigen der Londoner Firma, durch Verminderung der Höhe der

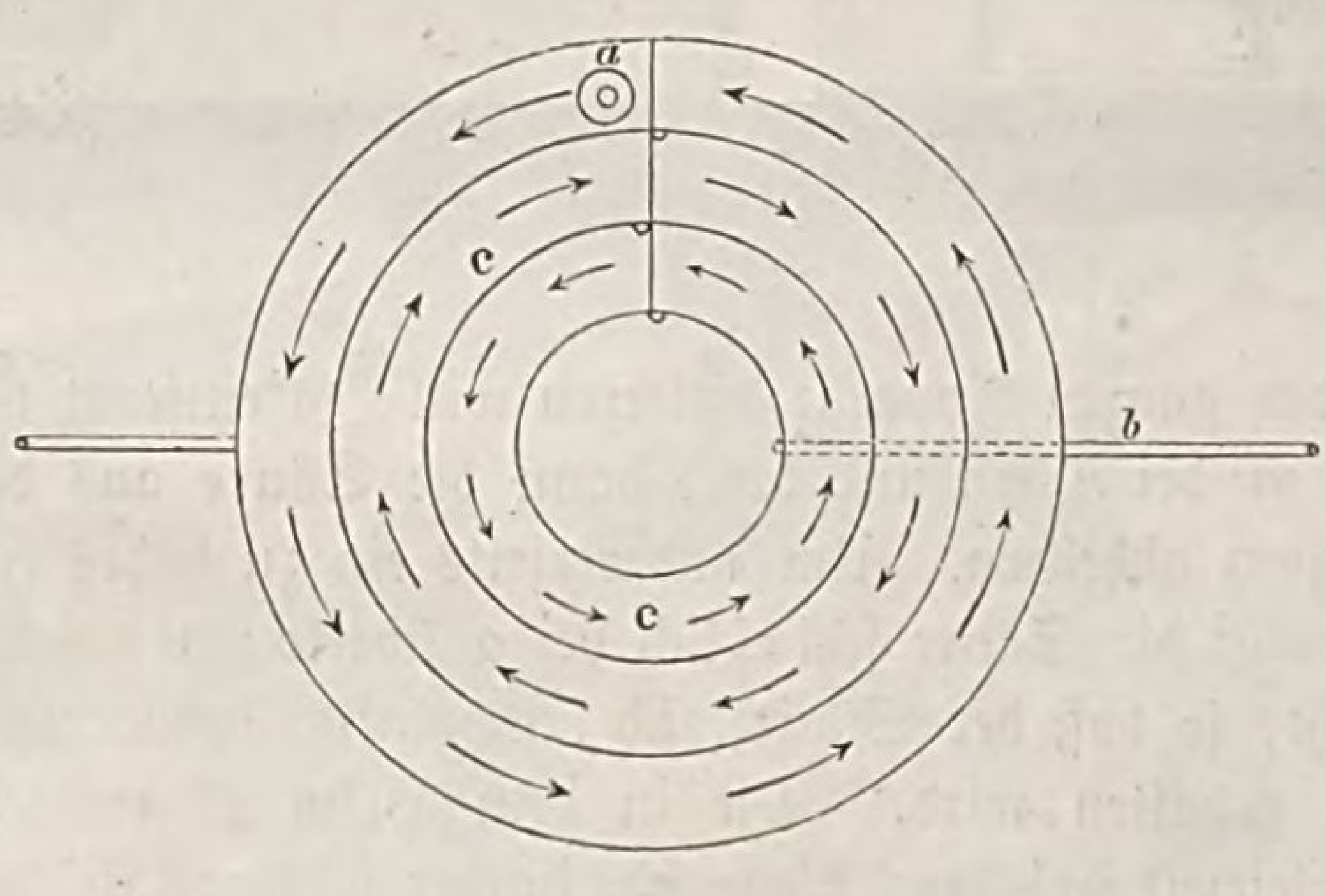
Säureschicht ein erleichtertes Kochen der Säure, damit zugleich Brennstofferspar- niß und Verringerung des Platingewichtes erzielt. (Fig. 267 und 268). Der Apparat wird bei *a* gefüllt; die Säure ist durch concentrische Scheidewände *c* gezwungen, den Kessel in drei Rundgängen (den Pfeilen folgend) zu durch-

Fig. 267.



fließen. Sie wird aus der Mitte durch das Rohr *b* (ohne Heber) abgeführt. Es ist außerdem an geeigneter Stelle noch ein Rohr zum Ueberlaufen von Säure bei zu starker Kesselfüllung vorhanden. Der Apparat wird entweder in bekannter Weise auf das Mauerwerk gesetzt, oder er erhält in der Gegend des Ablaufrohres

Fig. 268.



einen Rand, der sich auf das Mauerwerk stützt. Bode sah einen solchen Apparat (Dingl. Journ. CCXXI, 542), dessen Leistung in 24 Stunden 1500 kg 66grä- diger Säure betrug, von folgendem Platingewichte:

11 935 g	für den Kessel
2 784 „	„ „ Helm
244 „	„ „ Trichter
203 „	„ „ Ueberlauf und Ablauf
2 429 „	„ „ Heber (wozu?)
17 595 g	

Die Arbeit war damit sehr befriedigend.

Nach einem Circulare der Herren Desmoutis, Quennessen und Le Brun kann ein Apparat von 0,80 m Durchmesser und 25 kg Gewicht mit Leichtigkeit 4500 bis 4800 kg concentrirte Säure täglich liefern, mit einem Maximalverbrauche von 16 kg Kohlen für 100 kg concentrirte Säure; in neuester Zeit soll man sogar auf 13 kg Kohlen herabgekommen sein. Die Art der Einmauerung, welche jetzt von den meisten Fabriken angewendet wird, ist in Fig. 269 und

Fig 269.

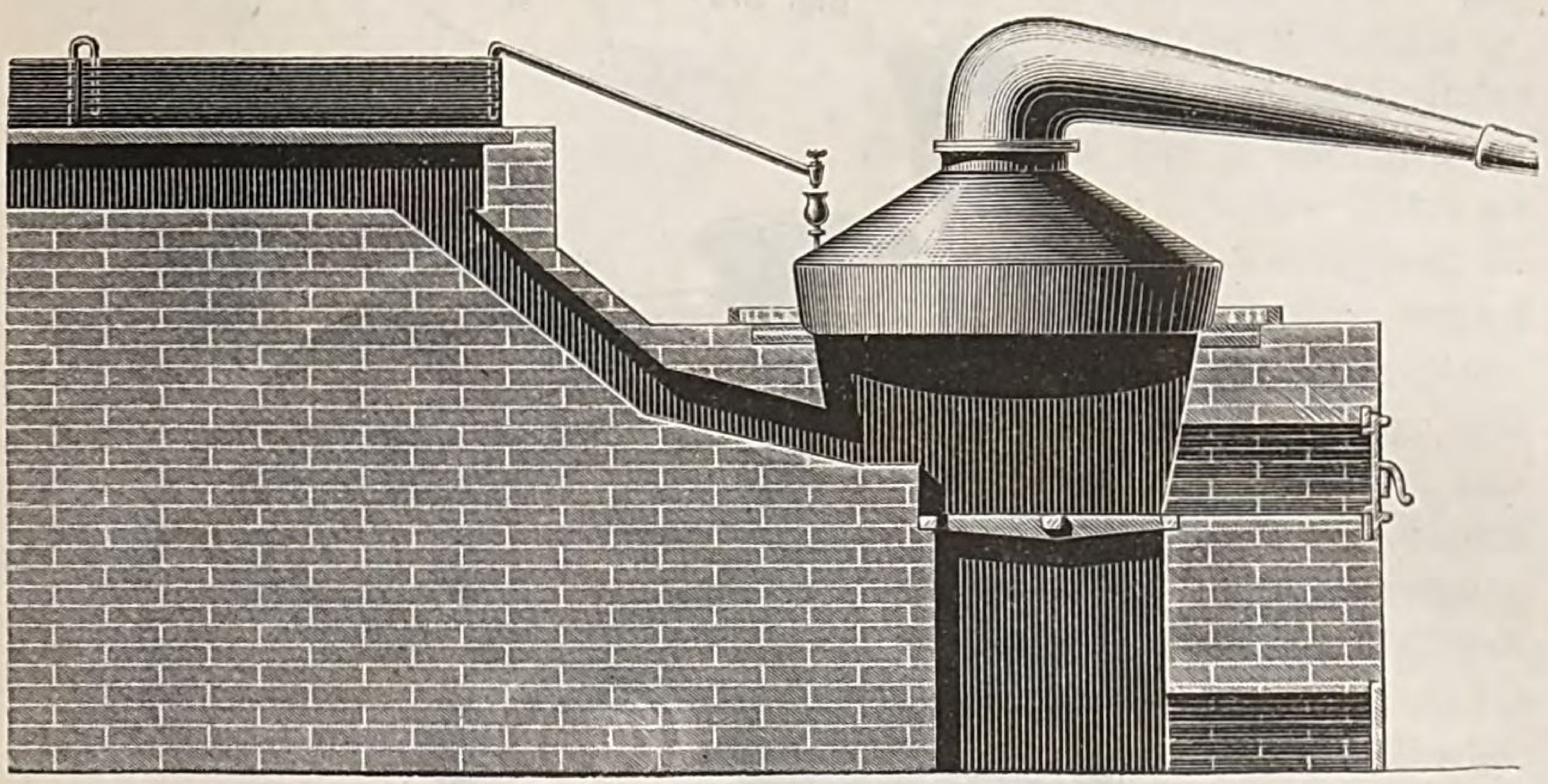
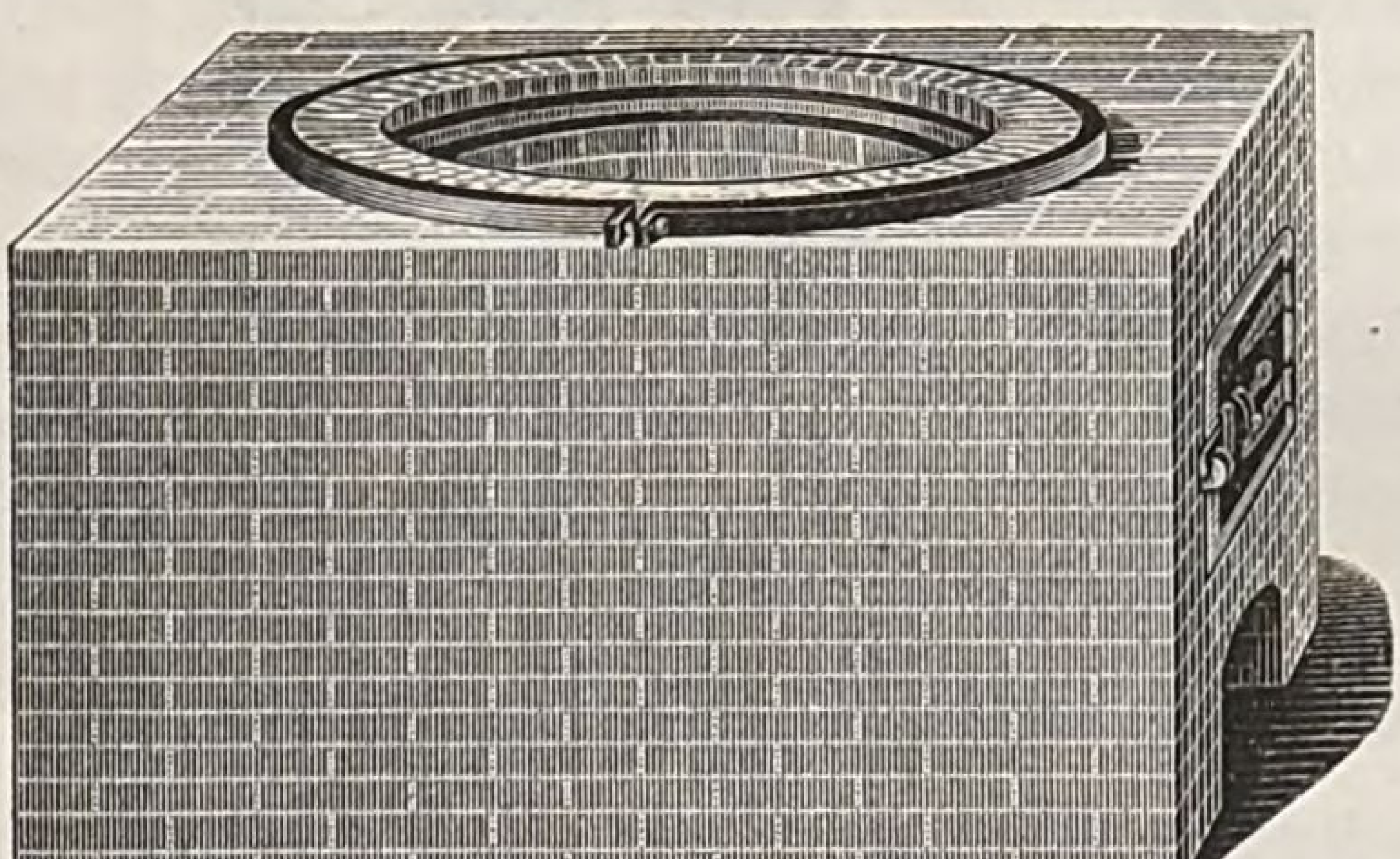


Fig. 270 gezeigt; sie ist von äußerster Einfachheit, indem die Blase mit ihrem Boden auf einem gußeisernen Ringe aufsitzt. Auch eine Kühlvorrichtung, Fig. 271, ganz

Fig. 270.



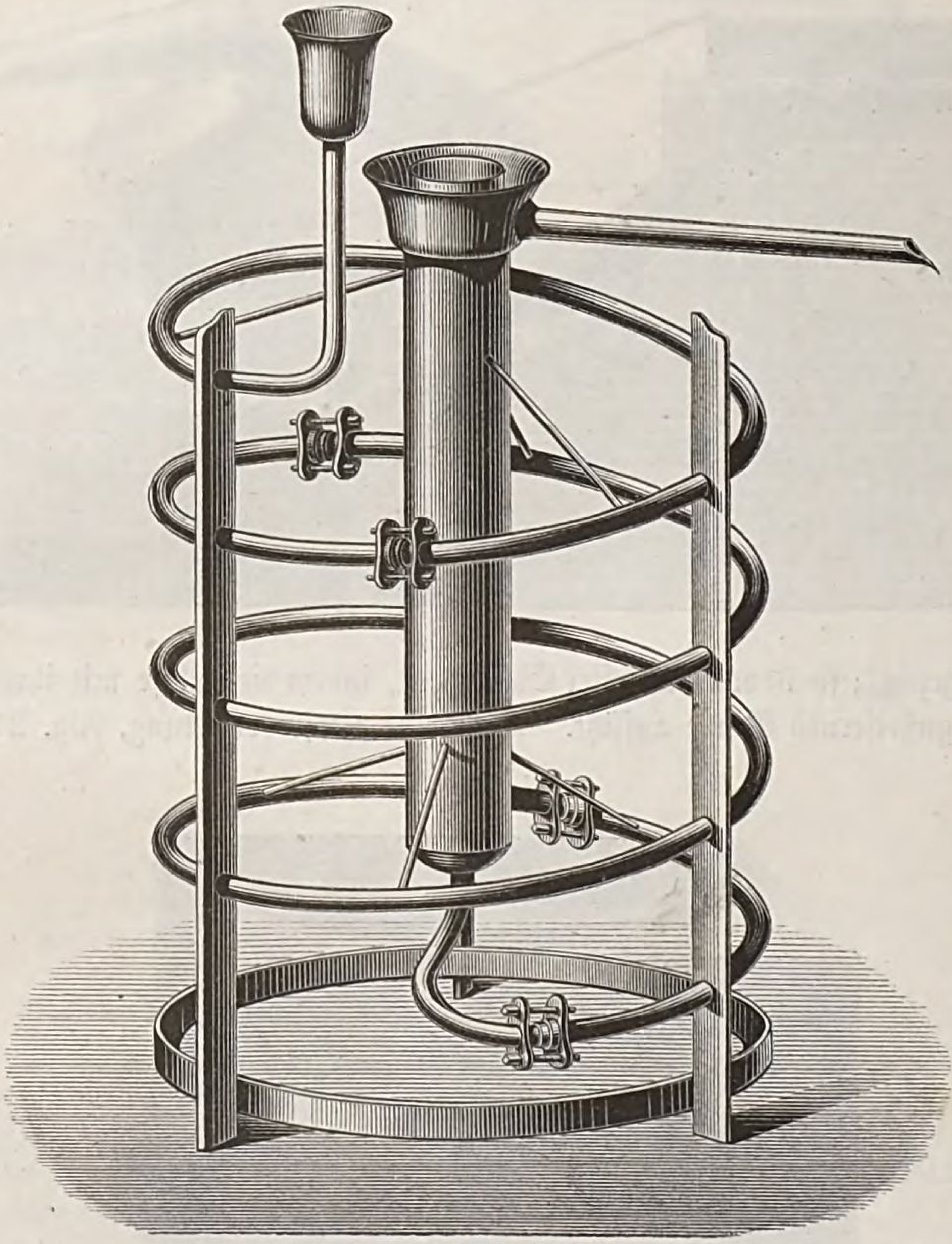
ähnlich der englischen, Fig. 257, wird jetzt von der Pariser Firma viel geliefert. Solcher Apparate functioniren z. B. drei in der Fabrik zu Chauny. Die Destillatsäure soll dabei nur 4 bis 5⁰ B. stark sein.

Die obige Einrichtung (mit concentrischen Scheidewänden am Boden) wird von Bode als Erfindung von Schaffner angegeben; dies ist ein Irrthum, da Schaffner sich gerade gegen diese Construction, als zu sehr reparaturbedürftig, verwahrt. Dagegen hat allerdings die Pariser Firma die zugleich einfache und

äußerst wirksame Art der Montirung auf einem Gußeisenringe, mit ganz freiem Boden, einem Vorschlage (resp. einer Bestellung) von Schaffner entnommen; wie es scheint, auch überhaupt die Idee, die Faure und Keßler'sche flache Schale mit continuirlichem Ein- und Ablauf durch Zugabe eines Platinhelms zu einem ebenso soliden und einfachen Apparat wie die älteren Platinblasen zu machen.

Bode schlägt übrigens vor, den Einlauftrichter lieber in die Mitte des Kessels, also in den Helm, und das Ablaufrohr an den Rand zu verlegen, weil das, die

Fig. 271

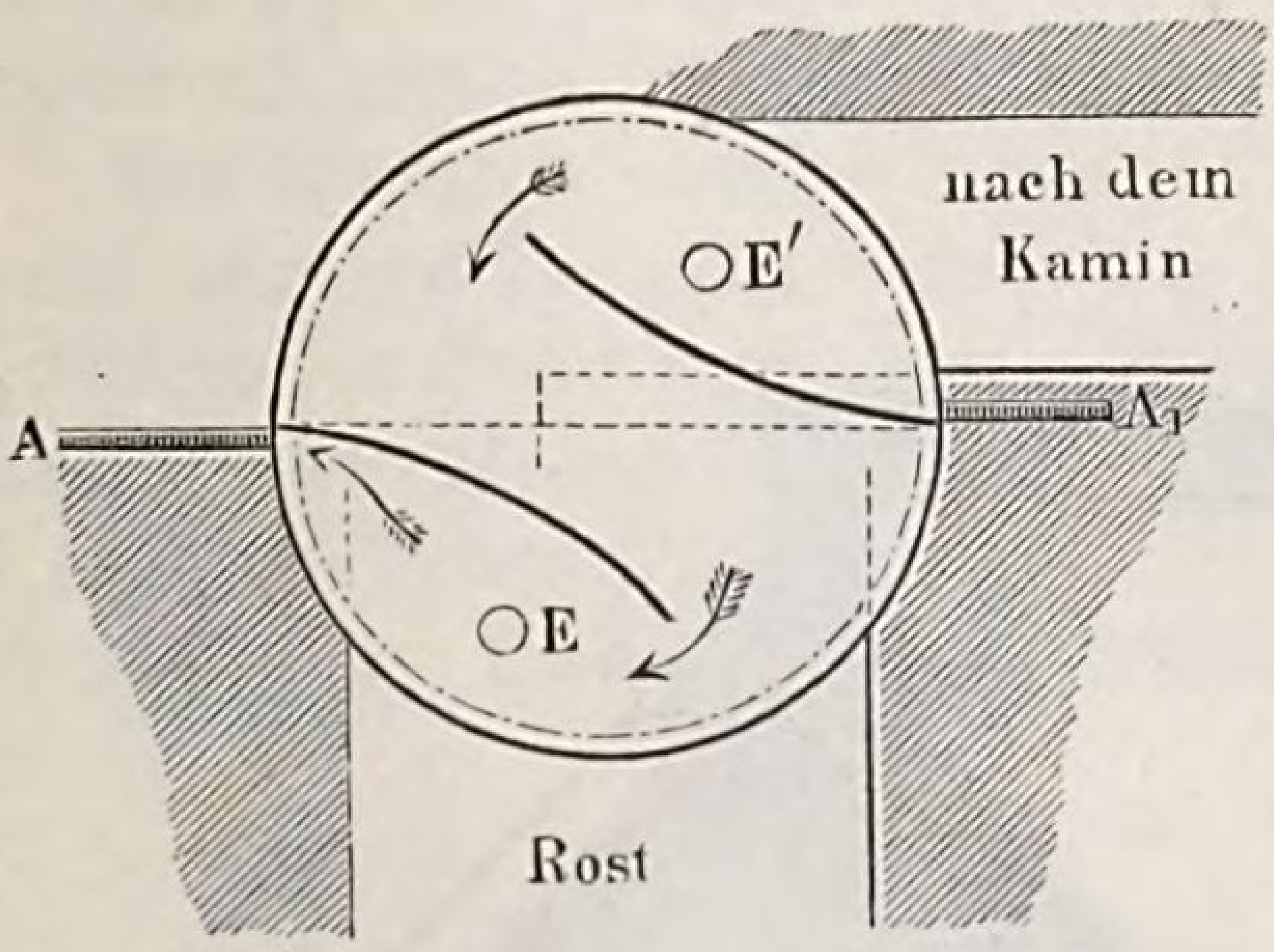


concentrischen Scheidewände durchdringende Ablaufrohr schwer anzubringen und zu repariren sei. Uebrigens meint er, daß man mit der Reduction der Höhe der Säureschicht vielleicht zu weit gegangen sei, weil bei geringem Inhalt des Kessels die Herstellung eines Productes von stets gleicher Stärke jedenfalls erschwert wird.

Ein anderer, etwas abgeänderter Apparat, ist von M. Liebig angegeben worden, er ist als Skizze in Fig. 272 dargestellt (nach der Zeitschrift für das chemische Großgewerbe I, S. 88). Man sieht, wie auch bei diesem runden Kessel eine Circulation der Säure ermöglicht ist; zugleich ist durch doppelte Ausläufe

AA_1 und Einläufe EE_1, wovon je einer durch Kapseln verschlossen ist, dafür gesorgt, daß der Kessel von Zeit zu Zeit gedreht werden kann, um nicht immer an derselben Stelle vom Feuer berührt zu werden. Der zweite Einlauftubulus kann auch zur Aufnahme eines Schwimmers dienen, welcher trotz der niedrigen Säureschicht ganz gut functionirt und einen Ueberlauf erspart. Zur Kühlung der austretenden Säure dient eine Platinschlange, welche in einen Aräometercylinder übergeht, so daß zu jeder Zeit die Stärke der überfließenden Säure gemessen werden kann. Die Leistung, bei 0,72 m Bodendurchmesser, beträgt 3500 bis 4000 kg 66grädiger Säure, das Gewicht 24,340 kg, wozu noch 2550 kg für die Kühlschlange kommen. Liebig überzeugte sich, daß der aufsteigende Helm (nach englischem Muster) vortheilhafter als der absteigende ist, da das in ihm condensirte Destillat 59° B. zeigte; es wird durch eine kleine Vorrichtung im Innern des Helmkopfes nach der Eintrittsstelle der Pfannensäure zurückgeführt.

Fig. 272.



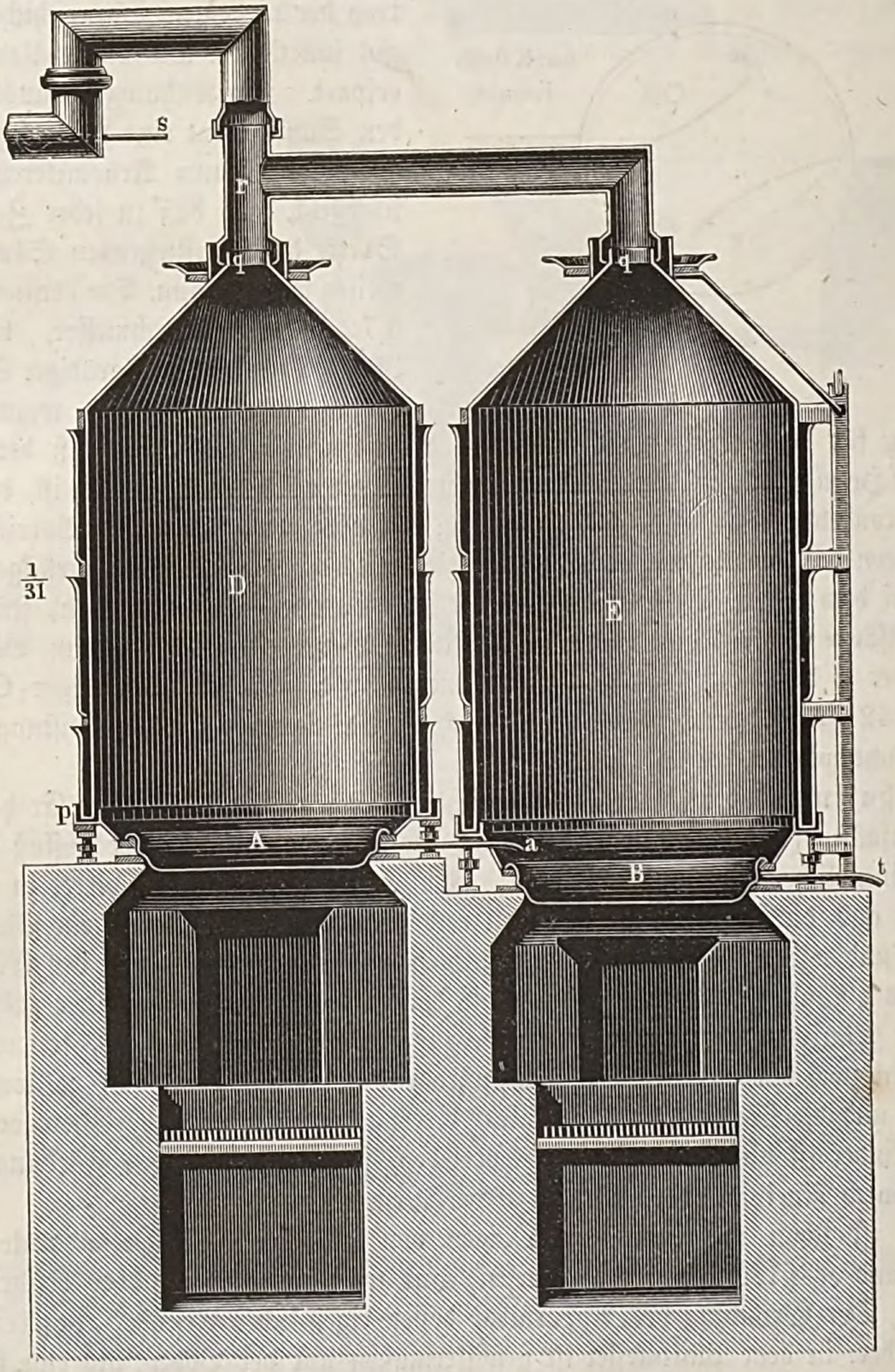
Bei dem letzten Systeme der Pariser Firma, wie oben beschrieben, steht die Schwefelsäure 5 bis 7 cm hoch; die Destillationssäure steigt, bei gutem Betrieb, nicht über 5 bis 6° B., selbst bei Production von wirklich 66grädiger Säure (= 1,842 specif. Gewicht). Für gleiches Platingewicht ist die Leistung jetzt verfünffacht worden.

Schaffner hat auch die Kühlvorrichtung ungemein vereinfacht. Er benutzt einen einfachen (nicht gespaltenen) Platinheber ohne Hahn, da ja der Abfluß durch den continuirlichen Zufluß regulirt wird; die Säure läuft aus ihm direct in einen Cylinder aus dickem Blei, 60 cm weit und hoch, von dessen Boden ein Bleirohr ausgeht und wieder in die Höhe steigt, also genau wie er die Säure des Glover-Thurmes abkühlt (S. 382). Nur ist in diesem Falle, entsprechend der größeren Hitze der Säure, nicht nur eine Schlange zur Zufuhr kalten Wassers, sondern es sind deren zwei vorhanden. Das Abflußrohr der Säure fühlt sich vollkommen kühl an, und die Säure kann unbedenklich direct in Glasballons abgelassen werden. Der Cylinder ist mit einem Bleideckel versehen, jedenfalls um eine Färbung der Säure durch hineinfallenden Staub zu verhüten.

Es ist schon mehreremal im Obigen von dem Concentrationsapparate von Faure und Keßler die Rede gewesen, und muß dieser nun näher beschrieben werden. Der Grundzug des Apparates, dessen eigentlicher Erfinder Keßler ist, ist folgender: in dem Platinkessel ist gewissermaßen nur der Boden, als eine flache Schale, übrig gelassen worden, und die übrige Blase ist durch einen mit Wasser gekühlten Bleihut ersetzt. Die erste Construction der Art von Keßler, welche er im Jahre 1863 vorschlug (Dingl. Journ CCXXI, 85), und welche auch in der chemischen Fabrik zu Griesheim in Anwendung gekommen ist (siehe Abbildung und Beschreibung davon in Kerl-Stohmann's Chemie, 3. Aufl. VI, 214 Fig. 2232;

ausführlicher in Dingl. Journ. CLXXVI, 34 und 164 und Wagner's Jahresb. f. 1865, S. 227), hat auf die Länge keinen Erfolg gehabt. Die Londoner Firma Johnson Matthey & Co. hat übrigens auch durch Zeugnisse bewiesen, daß zwei

Fig. 273.

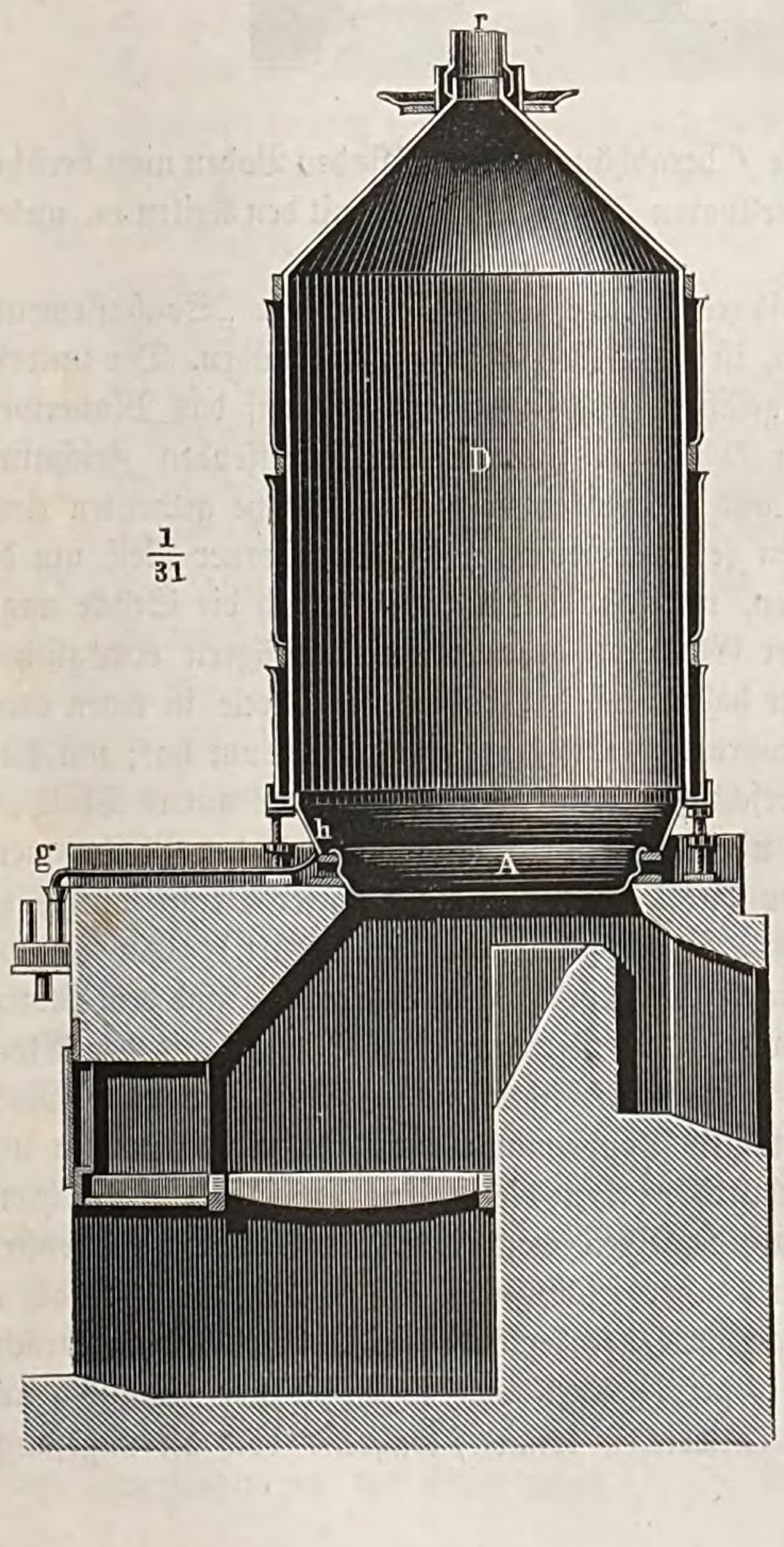


englische Fabrikanten (Harrison Blair & Co. zu Bolton und A. Smith zu Dublin) schon lange vor 1860 ähnliche Pfannenapparate in Betrieb gehabt, aber schließlich wieder aufgegeben hatten. Gerade darum bleibt aber Faure und Keßler das Verdienst, durch unablässige Bemühungen ein vorher nicht mit Erfolg

durchgeführtes Princip zu einer glücklichen Lösung geführt zu haben, und wenn auch, wie es scheint, die neuesten Constructionen der ganz aus Platin bestehenden Blasen noch den Vorrang vor der ziemlich complicirten Faure und Keßler'schen Construction verdienen, so muß man doch das Factum constatiren, daß die letztere den Anstoß zu der durchgreifenden Verbesserung der älteren Apparate durch ihre Originalität gegeben hat.

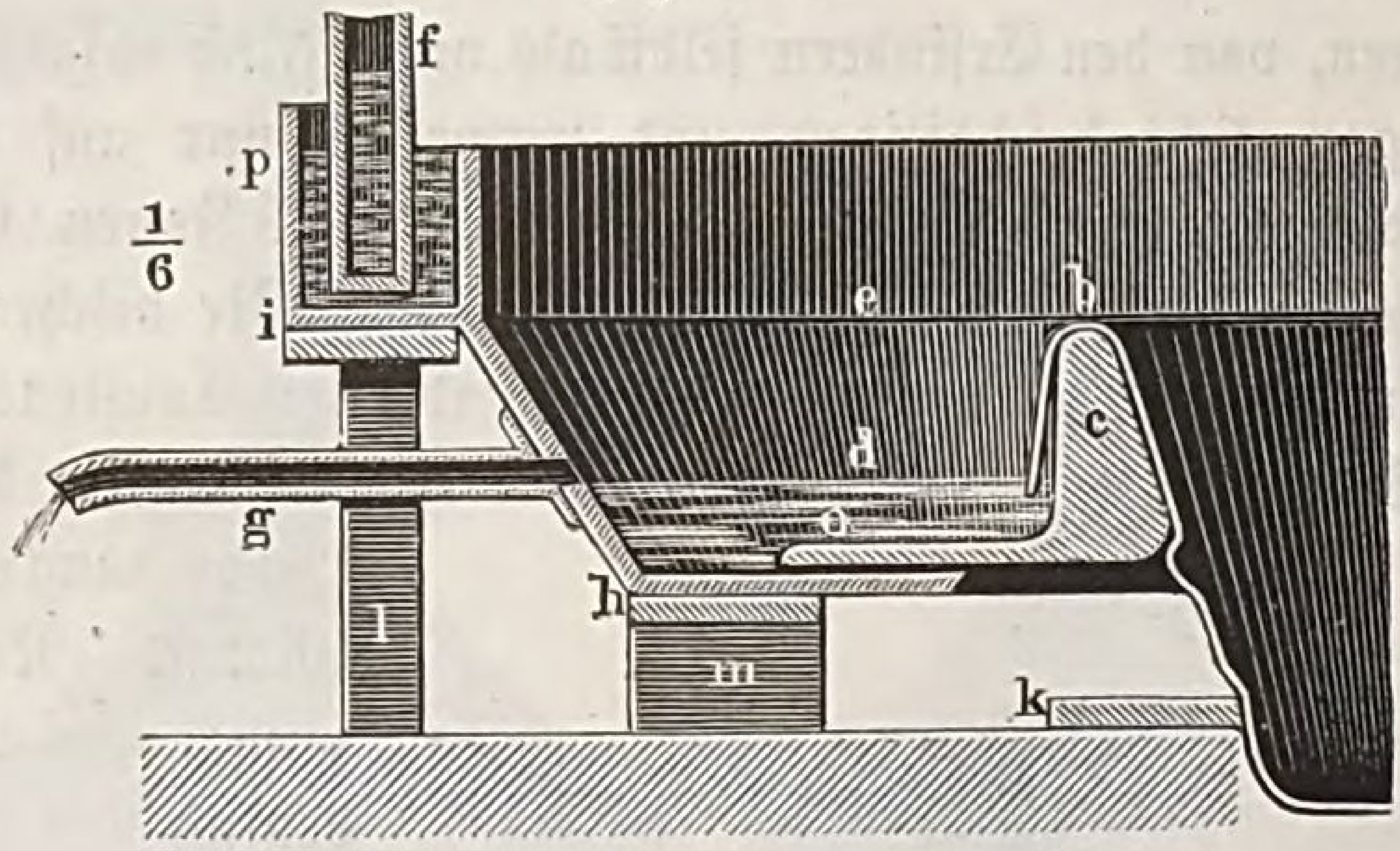
Mit den älteren, von den Erfindern selbst als unpraktisch aufgegebenen Formen werden wir uns gar nicht beschäftigen, und verweisen nur auf die nach ihren Broschüren von Bode gegebenen Beschreibungen in Dingl. Journ. CCXI, 26 und CCXIII, 204 (Wagner's Jahresber. f. 1874, 251). Wir beschreiben hier nur die schließlich in Ausführung gekommene und weit verbreitete Construction. Fig. 273 und 274 zeigen Durchschnitte des Apparates und Fig. 275 giebt das Detail der Verbindung von Schale und Mantel (Nach „Engineering" vom 25. Feb. 1876, deutsch von Bode, Dingl. Journ. CCXX, 334) wieder. Für einen vollständigen Apparat werden zwei Schalen von Platin benöthigt, welche mit *A* und *B* bezeichnet sind. Sie sind kreisrund, haben im unteren Theile 72 cm Durchmesser und 13 cm Höhe und sind so aufgestellt, daß die Säure aus der ersten Schale *A* durch das Platinrohr *a* in die etwas tiefer montirte *B* überfließen kann. Jede Schale hat ihre eigene Feuerung, wie es aus der Zeichnung ersichtlich ist; sie hängt frei darüber und sitzt nur auf einem eisernen Ringe *k* (Fig. 275), wozu ihr Rand entsprechend ausgebogen ist; der Ring *k* ruht auf dem Mauerwerk *n*. Der oben umgebörtelte Rand der Platinschale *b* wird durch einen dicken Bleiring mit aufstehendem Flansch *c* gehalten; es ist

Fig. 274.



keine Dichtung zwischen Blei und Platin vorhanden, sondern die Luft kann dazwischen hindurch. Der geflanschte Bleiring *c* ist bei *o* an einen anderen kreisförmigen Bleikranz *h* angelöthet (genannt das „Soubassement"), welcher sich schief nach oben windet und daselbst zwei concentrische Bleiflanschen trägt, welche zusammen den ringförmigen Wasserverschluß *p* bilden, in welchen der unterste

Fig. 275.



Theil der hohlwandigen Bleiglocke *f* herabhängt, so, daß sie den Boden nicht berührt. Die eisernen Ringe *i*, mit sechs stellbaren Füßen *l*, und *h* mit den Keilen *m*, unterstützen das „Soubassement".

Um die schwache Destillatsäure, welche sich bei *d* in dem „Soubassement" sammelt, continuirlich abzuführen, ist das Ueberflußrohr *g* vorhanden. Der unterste Ring *i* kann übrigens auch ausgelassen, und das Blei direct auf das Mauerwerk gesetzt werden. Die Bleiglocken *D* und *E* sind auf der betreffenden Zeichnung 1,30 m hoch und 1,05 m weit, und besitzen einen in drei Absätze getheilten ringförmigen Wassermantel; zwischen je zwei Absätzen ist ein eiserner Reif um die Glocke gelegt, um sie zu versteifen, und an diesem sind zugleich die Stücke angebracht, welche ein Aufhängen der Glocke an den verticalen Trägern ermöglichen, die ihr ganzes Gewicht zu tragen haben. Oben endigt die Glocke in einen conischen Deckel, welcher eine kurze rohrartige Oeffnung *q* im Centrum hat; um diese ist ebenfalls wieder ein Wasserverschluß gebildet, in welchem der untere Theil des Rohres *r* ruht, welches die noch nicht condensirten Dämpfe nach den Bleikammern abführt. (In der Praxis werden die Dämpfe, entgegen dieser Beschreibung, oft nicht in die Kammern abgeführt, sondern besonders condensirt.) Ein Dampfstrahl bei *s* bewirkt, daß fortwährend Luft zwischen dem Bleiwulst *c* und dem Platinschalenrande *b* angesaugt wird, was zur Entfernung der Dämpfe aus der Glocke beiträgt. Ein Wasserstrom läuft fortwährend über den conischen Deckel der Glocke und fließt in den oberen ringförmigen Doppelmantel, von da in den zweiten und dritten und läuft unten fort; dadurch werden die Seiten der Glocke fortwährend kalt gehalten und die Dämpfe an denselben condensirt. Die daraus condensirte Säure fließt nun zunächst in den Wasserverschluß bei *p*, und daraus über nach *d*, von wo das Ueberfallrohr *g* sie abführt; das letztere ist in solcher Höhe angebracht, daß der umgebörtelte Rand von *b* gerade eben noch in die Säure eintaucht und somit keine Dämpfe nach außen entweichen können, während doch die angesaugte Luft noch durchkommen kann.

Die Schale A steht 12 cm höher als B; 60grädige Säure fließt fortwährend aus den Bleipfannen ꝛc. durch ein Platinrohr in sie ein, fließt theilweise concentrirt durch das Platinrohr a in der Schale B und aus dieser als 66grädige Säure durch ein drittes Platinrohr t in den, später zu beschreibenden, Kühlapparat ab. Der Proceß ist also ganz continuirlich; aber der größte Theil der Arbeit wird in der ersten Schale A verrichtet, die man, wenn man will, auch für sich allein anwenden kann, freilich mit viel geringerer Arbeitsleistung. Die verdünnte Säure in der ersten Glocke zeigt 5 bis 10° B., die von der zweiten 30 bis 40° B., im Mittel etwa 20 bis 23° B. gegen 35° der alten Platinapparate. Man kann in dem gezeichneten Apparate täglich 6000 kg 66grädiger Säure erzeugen und soll dazu nur 250 kg Kohlen pro Tonne Säure gebrauchen. Bode führt folgende authentische Daten über den Brennmaterialienverbrauch mit Faure und Keßler'schen Apparaten im Vergleiche zu anderen an (Dingl. Journ. CCXX, 336).

I. Alter Platinkessel 2,34 Cubikfuß Holz pro 50 kg 66grädige Säure, davon 0,98 unter den Bleipfannen und 1,36 unter dem Kessel selbst; neuer Apparat in derselben Fabrik nur 1,57 Cubikfuß Holz.

II. Kohlenverbrauch für Concentration von 50 bis 66° nur so hoch, wie beim alten Platinapparate für Concentration von 60 bis 66°.

III. Für täglich 1900 kg 66grädiger Säure werden 365 kg Stückkohle verwendet, wovon jedoch 200 kg abzurechnen sind, da das warme Kühlwasser zur Speisung eines Dampfkessels verwendet wird; bleiben nur 4,5 kg Kohle für 50 kg Säure von 66°; beim alten Platinkessel wurden 335 kg (per 1900 kg) gebraucht. Die Schale hat hier 620 mm Durchmesser, wiegt 5,60 kg, inclusive der anderen Platintheile, und kostet mit Honorar 11 500 Frcs. (aber ohne Montirung, Bleimantel ꝛc.).

IV. Auf 106 kg Säure von 50 auf 66° concentrirt, werden 30 kg gute Steinkohlen gebraucht.

Nach Payen's Chimie industrielle (1877 I, 341) soll man für 100 kg 66grädiger Säure, bei Anwendung von 50 bis 52grädiger Säure, 18 bis 20 kg Steinkohlen brauchen.

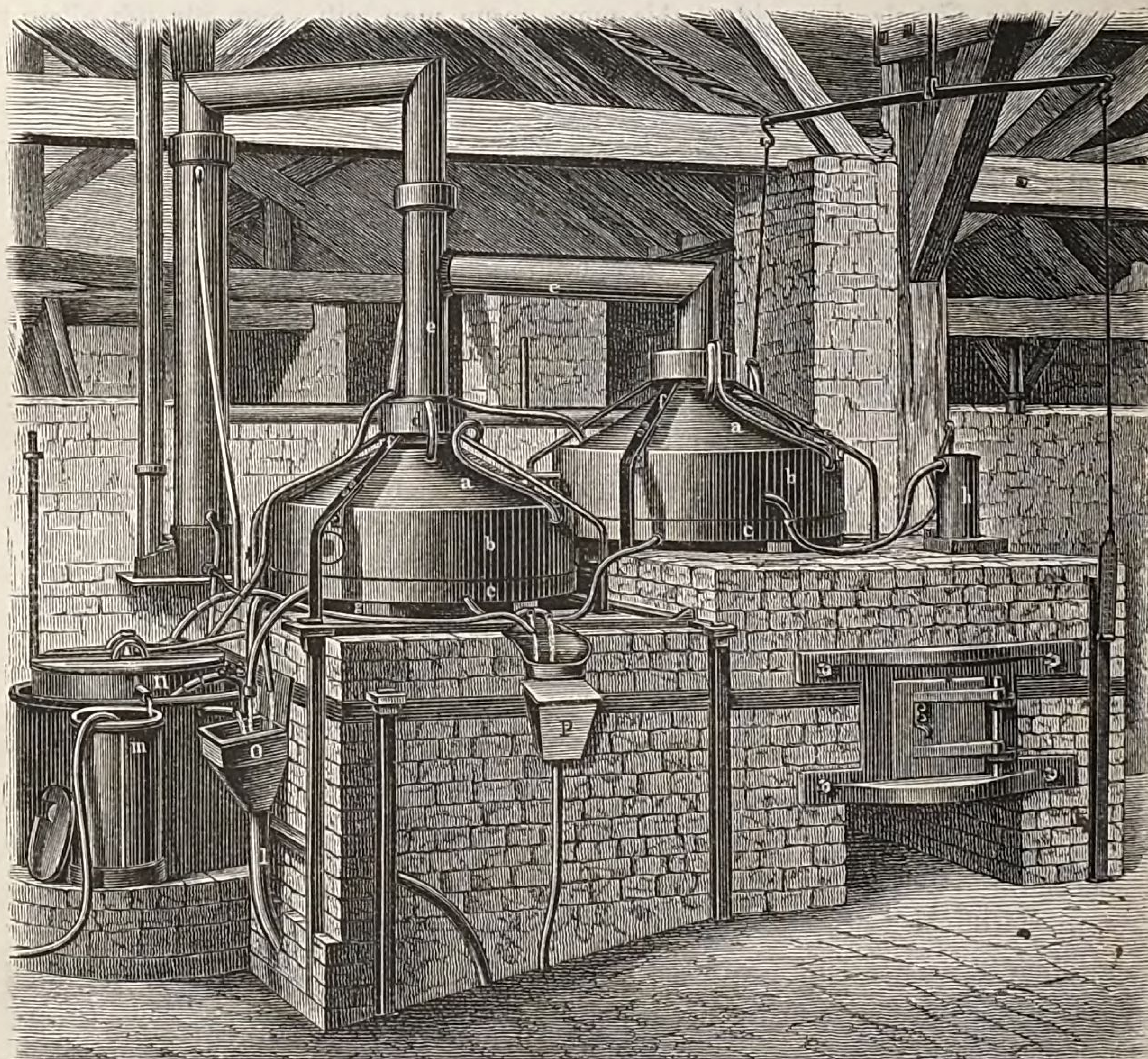
Nach persönlich von mir erhaltenen Angaben aus neuester Zeit soll man Kammersäure von 52 auf 66° B. (= 94 Proc. SO_4H_2) mit 16,6 kg Steinkohlen mittlerer Qualität auf 100 kg 66grädiger Säure concentriren können.

Man darf übrigens nicht übersehen, daß zur Kühlung des Bleihutes des Faure und Keßler'schen Apparates sehr beträchtliche Wassermengen benöthigt sind, was an manchen Orten ihrer Anwendung im Wege stehen könnte.

Die gezeichnete Construction mit 1,30 m hohen Glocken in drei Absätzen ist keineswegs die allgemeine; es werden niedrigere Glocken mit nur zwei Absätzen, oder sogar in nur einem Stück gebraucht, namentlich mehr neuerdings. Fig. 276 (a. f. S.) stellt die perspectivische Ansicht eines solchen niedrigeren Apparates dar (ebenfalls nach „Engineering"); $b\,b$ sind darin die Glocken, $a\,a$ die conischen Enden mit den Wasserverschlüssen d und den Abführungsröhren e, c der hydraulische Verschluß des Bleikranzes; f die eisernen Träger der (hier nur 41 cm hohen) Glocken, g die Unterstützungen des Bleikranzes, h ein Topf mit der heißen 60grädigen

Säure aus den Pfannen; *n* der Kühler für heiße concentrirte Säure, *m* ein Sammelgefäß für die Säure, *o* ein Sammelkasten für die verschiedenen Kühlwässer, welche durch die Röhren *l* &c. abfließen; durch *k* und andere Röhren fließt

Fig. 276.



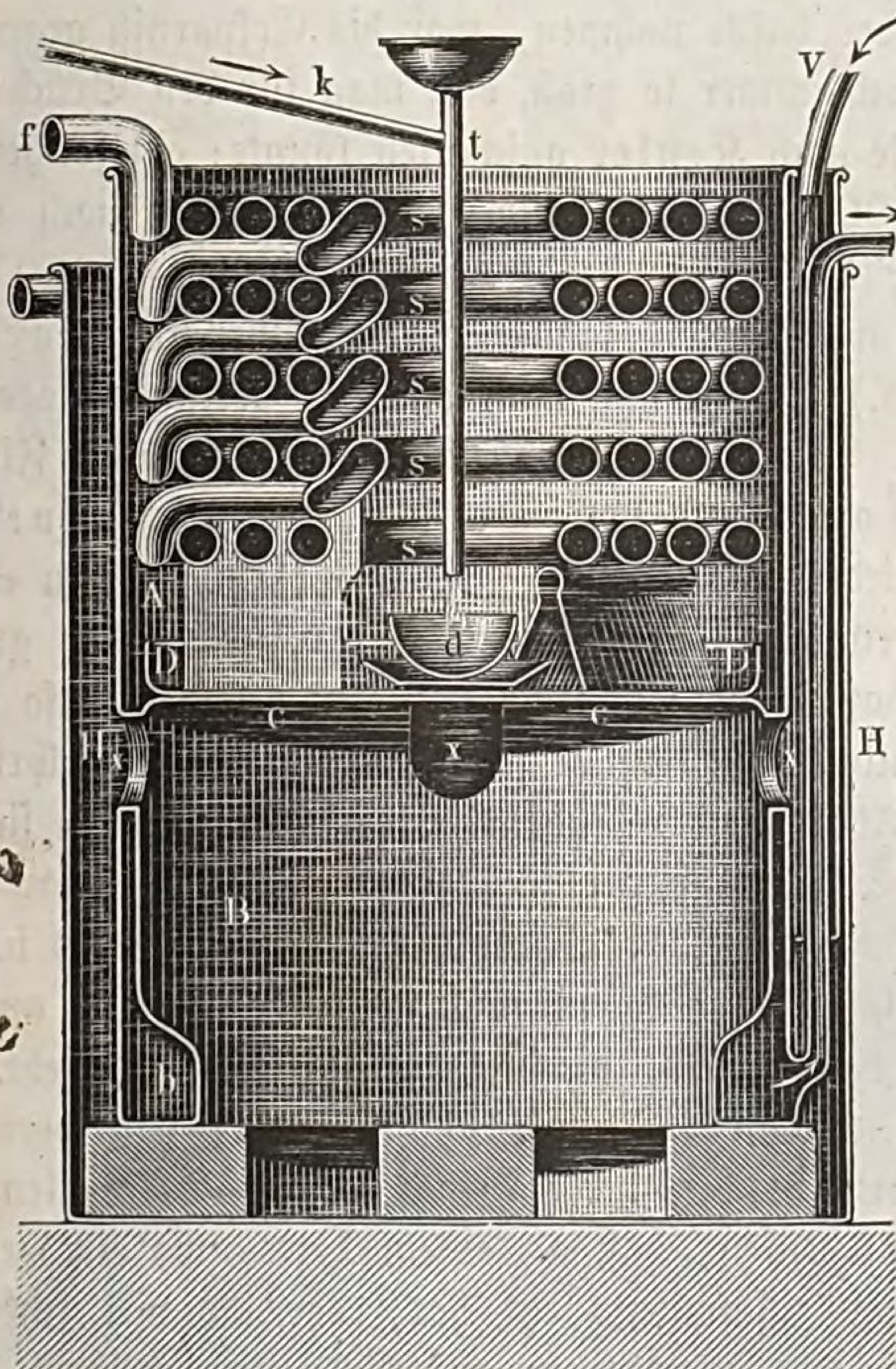
die schwache Condensationssäure nach dem Sammeltrichter *p* ab. Dieser Apparat hat zwei Schalen von je 76 cm Durchmesser und liefert täglich 7000 kg 66grädiger Säure.

Der Faure und Keßler'sche Apparat eignet sich namentlich, auch vorzüglich für wirkliche 66grädige Säure; man soll damit selbst „die extra-concentrirte“ Säure mit 97 bis 98 Proc. SO_4H_2 zum Auflösen von Indigo, für rauchende Salpetersäure, für Alizarinfabrikation &c., wobei man eine Destillatsäure in der zweiten Schale von 55 bis 60^0 B. und einen Platinverlust von 8 bis 9 g per 1000 kg Säure hat, darin leicht darstellen können. Der Durchschnitt der Destillatsäure aus beiden Schalen ist dann 30^0 B.

Der Kühler welchen Faure und Keßler anwenden, ist gleichfalls von ihnen selbst construirt, und zwar aus Blei, statt, wie sonst, theilweise aus Platin (was auch Schaffner, wie oben bemerkt, vermieden hat). In seiner besten Form besteht

er aus einem Bleigefäß *A*, Fig. 277, (nach Payen S. 341), welches unten auf einem ringförmigen Bleicylinder *B* steht, dessen Basis *b* etwas erweitert ist, so daß er besser aufruhen kann. Um die Mitte der Höhe ist ein Boden *c* eingelöthet, welcher den oberen Cylinder *A* nach unten abschließt, während der Hohlraum von *A* doch immer noch mit dem ringförmigen Hohlraum von *B* in Communication bleibt; der ganze Hohlraum von *A* und *B* ist mit Säure gefüllt.

Fig. 277.



Auf dem Boden *c* ruht die flache Bleischale *D*, und in deren Mitte steht eine Porzellanschale *d*, welche die fast siedende Säure durch das Platinrohr *kt* empfängt, so daß die heiße Säure sogleich in abgekühlte Säure ausläuft, und auch nicht an der Berührungsstelle das Blei zerfressen kann. In dem Cylinder *A* befinden sich ferner fünf Schlangenrohre *ss*, welche unter einander verbunden sind und fortwährend von einem schnellen Strome kalten Wassers durchflossen werden, welcher an einer in der Figur nicht sichtbaren Stelle eintritt, während das heiße Wasser bei *f* austritt. Der ganze Kühler steht in einem cylindrischen Gefäße *H*, in welches ebenfalls ein Strom kalten Wassers fortwährend durch *V* eintritt; das Wasser erfüllt somit auch den unteren Raum und den Innenraum des Ringgefäßes *B*; um darin besser circuliren zu können, sind die Oeffnungen *xx* in dem mit Säure gefüllten Ringmantel ausgespart. Da die durch die Röhre *t* eintretende Säure viel heißer als diejenige ist, in welche sie sich ergießt, so steigt sie nach oben, kommt in Berührung mit den Schlangenröhren *ss* und kühlt sich theilweise ab. Nach einiger Abkühlung fließt sie wieder an den Wänden herab, gelangt in den Ringmantel von *B* und wird daselbst, wo sie sich in sehr dünner Schicht befindet, von dem kalten Wasser noch mehr abgekühlt. Schließlich steigt sie wieder in dem Rohre *g* auf, um sich daselbst in die Ballons zu ergießen. Da der Durchmesser des Gefäßes ziemlich groß (1 m) ist, so geht der Säurestrom nur langsam vorwärts, so daß Zeit zur Abkühlung bleibt. Mit einem Kühler von 1 m Durchmesser und 1 m Höhe, kann man die Füllung von 100 Säureballons täglich abkühlen.

Dieser Kühlapparat ist sehr sinnreich, aber etwas complicirt und nur von einem ausgezeichneten Bleilöther herzustellen. Wenn er nicht unausgesetzt mit kaltem Wasser versehen wird, muß er bald zu Grunde gehen.

Der Faure und Keßler'sche Apparat hat sich mit großer Schnelligkeit eingeführt, sowohl in Deutschland und Oesterreich, als in Frankreich selbst, aber auch in allen übrigen Industrieländern, zuletzt in England, im Ganzen bis 1877 in 40 Fabriken. Dies hatte auch einen sehr guten Grund, denn trotz des enormen Profits, welchen die Erfinder dafür nahmen, war die Ersparniß gegenüber den älteren Platinapparaten noch immer so groß, daß man für den Bruchwerth eines solchen zwei neue Apparate nach Keßler anschaffen konnte; ein solcher für 5000 kg täglich kostet nur 30 000 Frcs. gegenüber 80 000 Frcs. nach altem Systeme; ein solcher für 2500 kg täglich nur 15 000 Frcs., gegenüber 45 000 Frcs. (Diese von Faure und Keßler angegebenen Zahlen waren immer nur Maxima, selbst bei den alten Platinblasen.) Dazu kam noch ein viel geringerer Kohlenverbrauch bei Keßler's System. Wie aber schon oben bemerkt, haben die Firmen von Johnson Matthey & Comp. und von Desmoutis, Quennessen und Le Brun den Vorsprung wieder eingeholt und liefern jetzt Apparate zu ebenso billigen oder noch billigerem Preise als Faure und Keßler, welche den großen Vortheil immer voraus haben, daß sie doch ganz aus Platin bestehen, also ihren Werth immer größtentheils behalten und daß sie sehr viel einfacher anzubringen und zu unterhalten sind; durch Adoption der dünnen Säureschicht erzielen sie dieselbe Kohlenersparniß wie der Schalenapparat und übertreffen ihn sogar noch, wenn sie nach dem Systeme des concentrischen Stromes (s. oben S. 500) u. dgl. angelegt sind. Freilich läßt sich dieses System auch ganz ebenso gut auf die Faure und Keßler'schen Schalen anwenden, wie dies factisch schon geschieht. An anderen Orten sollen diese letzteren schon wieder abgeschafft worden sein, vermuthlich wegen zu vieler Reparaturen in den höchst complicirten Bleitheilen des Apparates. Es läßt sich sehr gut denken, daß an einem Orte, wo ein weniger geschickter Bleilöther den Apparat zusammengesetzt hat, derselbe viel schlechter functionirt, als an einem anderen, wo man einen außerordentlich geübten Bleilöther zur Disposition gehabt hat; es wurde mir wenigstens an einigen Orten versichert, daß die Instandhaltung dieser Apparate durchaus keine erheblichen Schwierigkeiten verursache.

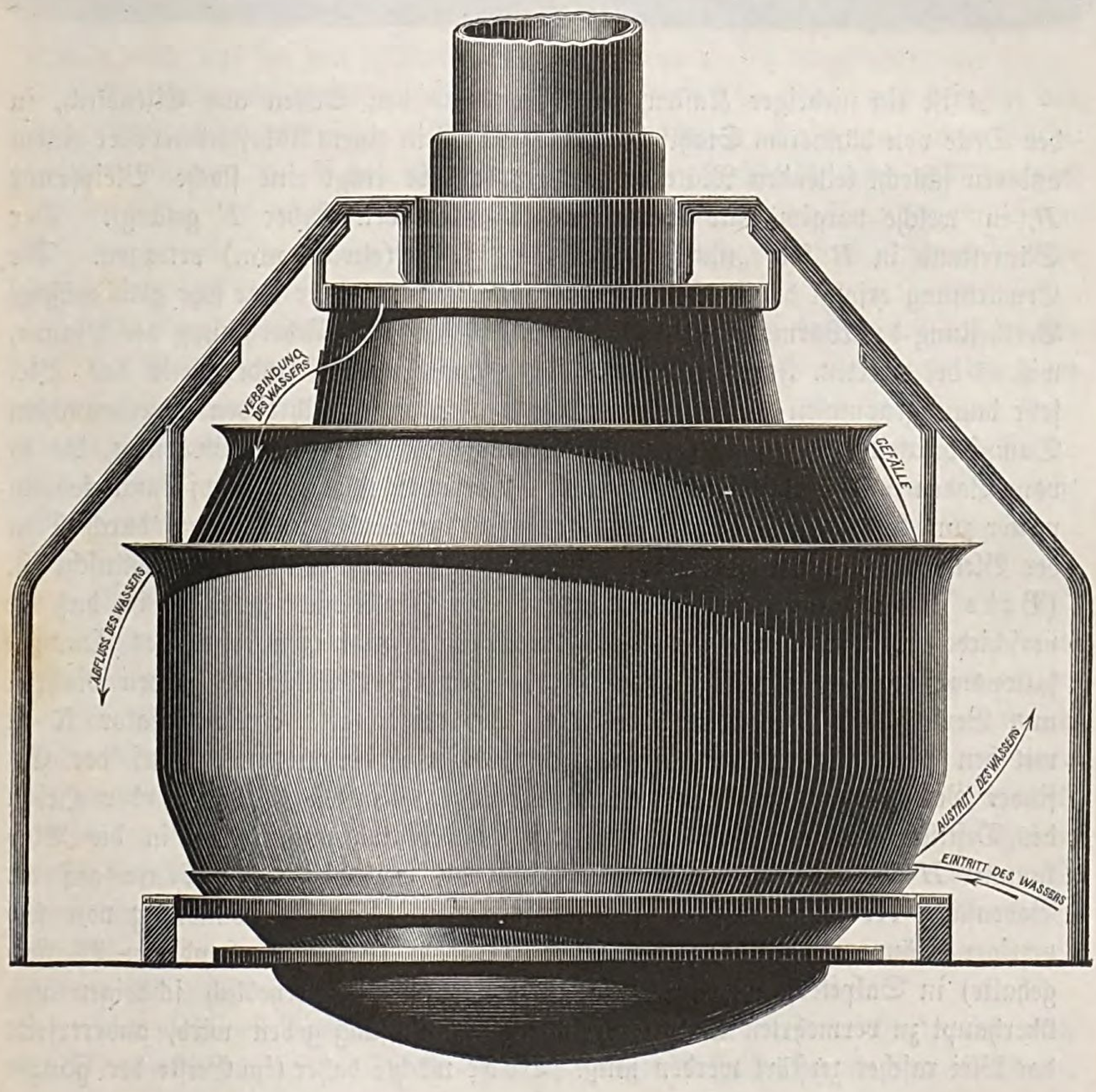
Die größten von Faure und Keßler für ihren Apparat in Anspruch genommenen Vorzüge sind eben die Billigkeit und Kohlenersparniß-Vorzüge, welche der Apparat schon zur Zeit seiner Einführung dem Johnson und Matthey'schen Apparate von 1862 gegenüber kaum besaß, und heute den neuesten Platin-Constructionen gegenüber ganz verloren hat, so lange man noch den Erfindern ihre sehr hohen Gebühren zahlen muß (etwa den doppelten Preis vom Werthe des Platins). Die übrigen beanspruchten Vorzüge: geringer Verlust im Falle von Unfällen, weniger Handarbeit, größere Regelmäßigkeit der Arbeit (?), weniger Platinverbrauch ꝛc. erledigen sich alle in derselben Weise. Die losen Platinschalen selbst sind freilich leichter zu repariren als die stationären Kessel; dafür giebt es um so mehr Veranlassung zu Reparaturen in den Bleitheilen.

Der bleierne Kühler von Faure und Keßler scheint nicht allen Anforderungen zu entsprechen; wenigstens empfehlen obige Herren ganz neuerdings auch einen Platinkühler.

Die Destillatsäure kommt in den neuesten Platinblasen, wie wir oben gesehen haben, bedeutend schwächer heraus als bei den Keßler'schen Apparaten, was ein Vorzug der ersteren ist. Endlich braucht man für die Keßler'schen Apparate sehr viel Kühlwasser für die Bleiglocken, was bei den Platinblasen ganz fortfällt.

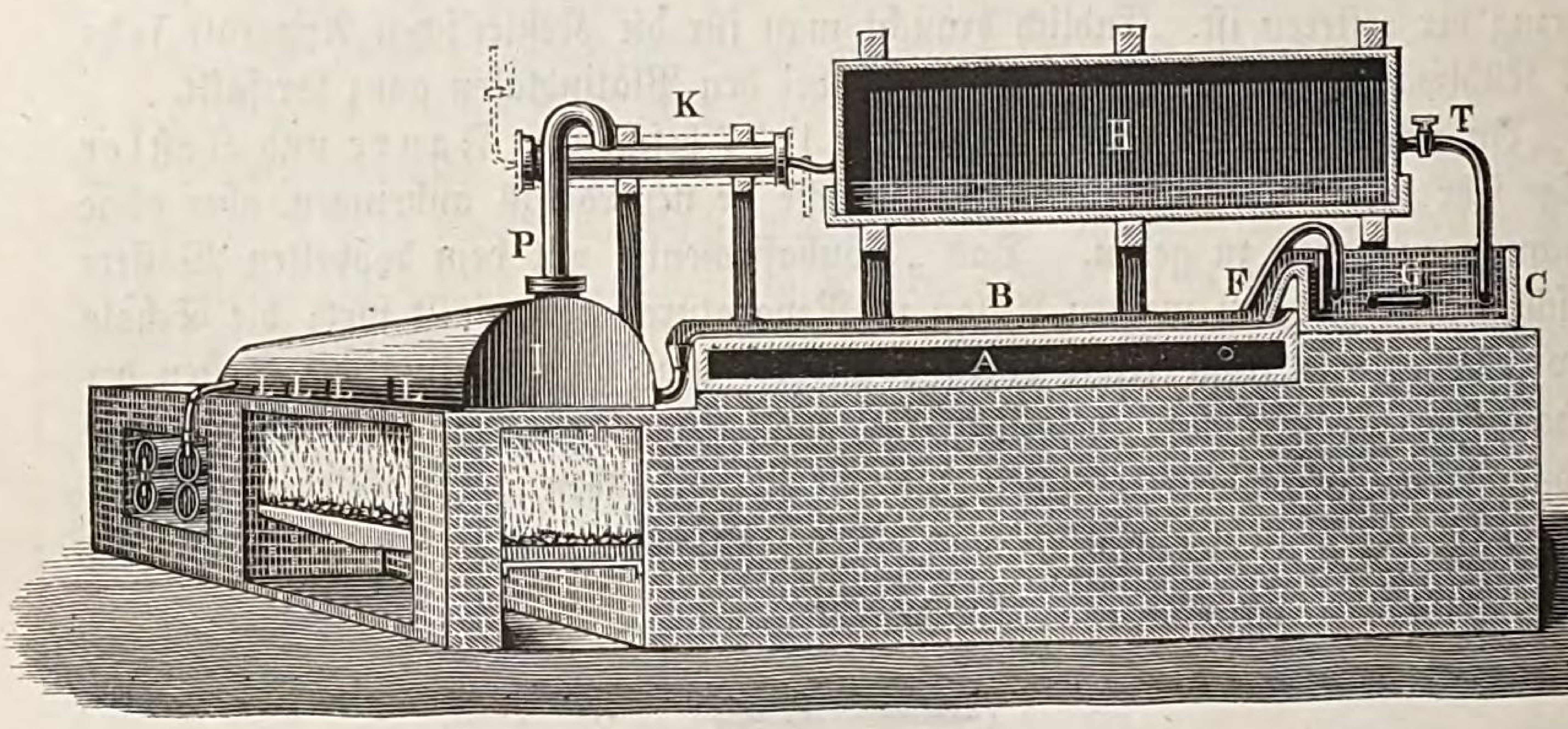
In einem Circular vom 25. Februar 1877 beschreiben Faure und Keßler einige sehr bedeutende Verbesserungen, welche sie neuerdings anbringen, aber ohne Zeichnungen davon zu geben. Das „Soubassement" mit dem doppelten Wasserverschluß, welches am meisten Anlaß zu Reparaturen gab, fällt fort; die Schale ist viel höher und trägt selbst einen Wasserverschluß von Platin; die Seiten der Schale sind exponirt und gestatten für die Ausgangsröhren die besten Verbindungsarten zu wählen; ein Ueberfallrohr ist vorhanden 2c. Nachstehende Zeichnung, Fig. 278, giebt eine Idee von dieser Construction.

Fig. 278.



Bode (Dingl. Journ. CCXXVIII, 249) berichtet über einen neuen Platinapparat, für welchen F. W. Kalbfleisch in London ein deutsches Patent (Nr. 1005, 9. Oct. 1877) genommen hat, nach einem Rundschreiben des Erfinders. Beistehende Fig. 279 wird denselben erläutern.

Fig. 279.



A ist ein niedriger Kasten, im Boden und den Seiten aus Eisenblech, in der Decke von dünnerem Stahlblech hergestellt und in einem Asbestmörtel oder einem anderen schlecht leitenden Material verlegt; derselbe trägt eine flache Bleipfanne *B*, in welche vorgewärmte Säure aus *C* durch den Heber *F* gelangt. Der Säurestand in *B* soll „nicht mehr als 1/4 Zoll“ (etwa 6 mm) betragen. Die Erwärmung erfolgt durch überhitzten Dampf, und da dieser eine sehr gleichmäßige Vertheilung der Wärme ermöglicht, so soll einestheils die Ueberhitzung der Pfanne, wie es bei directem Feuer geschehen kann, vermieden sein, andererseits das Blei sehr dünn genommen werden können. Ein Dampfrohr führt den unverbrauchten Dampf durch die Schlange *G*, um die Kammersäure in *C* vorzuwärmen, die so vom Boden weg zum Ueberlauf kommt. Der noch übrige Dampf kann sodann weiter zum Vorwärmen des Kesselspeisewassers verwendet und hierauf durch *T* in der Bleikammer verwendet werden, wo niedrige Dampftemperatur erwünscht ist. (Bode macht darauf aufmerksam, was in der Quelle nicht geschehen ist, daß die verschiedenen Dampfrohre geeignete Vorrichtungen zum Entfernen des Condensationswassers haben müssen, da sonst ein erhebliches Schlagen in den Rohren und Bersten derselben eintreten wird.) Der erhöht gelegte Condensator *K* ist mit den Platingefäß *I* durch ein aufrechtes Rohr *P* verbunden, worauf der Erfinder Gewicht legt, ebenso auf die erhöhte Lage. Um das Pumpen oder Heben des Destillates zu ersparen, giebt es der Condensator unmittelbar in die Bleikammer *H* ab. Dies ist aber zu mißbilligen, weil die leichte Säure auf der Bodensäure der Kammer stets oben schwimmen und durch Verwandlung von salpetriger Säure oder Untersalpetersäure (bei dem reichlich vorhandenen Wassergehalte) in Salpetersäure einerseits den Kammerproceß erheblich schädigen und überhaupt zu vermehrten Salpeterverlusten Veranlassung geben wird, andererseits das Blei rascher zerstört werden muß. Bode möchte daher (im Geiste der ganzen

Anordnung bleibend, welche äußerste Ausnutzung des Brennmaterials anstrebt) vorschlagen, den übrig bleibenden Dampf nicht zum Vorwärmen des Speisewassers zu verwenden, sondern diesen Dampf vielmehr zum Verstärken des Destillates zu benutzen, wobei man in dem Bestreben, die letzten Consequenzen zu ziehen, den abtreibenden Wasserdampf in die Bleikammern senden oder, falls dieselben nicht im Gange, ihn condensiren und dabei neue Mengen des Destillates vorwärmen mag.

Hinter dem Platingefäß trifft das Feuer Röhren zur Ueberhitzung des Dampfes, für deren Controle der Erfinder die Anwendung eines Pyrometers wünscht.

Das Platingefäß ist von neuer Construktion, viereckig mit ovaler Decke, die von vorn nach hinten sich neigt. Diese Einrichtung ist getroffen, weil vorn über dem Abzugsrohr *P* der Einfluß der Säure stattfindet und die meisten Dämpfe sich entwickeln. Der ganze Boden ist dem Feuer direct ausgesetzt und wird innen getragen durch Querträger *L*, die mit dem Boden und den Seiten verlöthet sind und das Gefäß in Fächer theilen, an deren Boden die Säure communicirt, um bei *M* concentrirt abzufließen. Das Abflußrohr ist zum Wasserverschluß gebogen, und richtet sich nach dem Grade der Biegung der Säurestand im Gefäß. Je geringer derselbe, desto größer die Leistung des Apparates. Die ablaufende Säure wird, wie bei den früheren Apparaten, vom Boden weggenommen.

Der Aufwand an Brennmaterial soll weniger als die Hälfte von dem bei den alten Platinkesseln betragen. Ein Gefäß von 635 × 1270 mm Grundfläche, welches unter 1250 Pfund Sterling (rund 25 000 Mark) mit vollständigem Kühler kostet, soll rund 7710 kg concentrirte Säure in 24 Stunden mit einem Kohlenaufwande von weniger als 500 kg liefern, entsprechend 6,5 Proc. (Vorläufig unbewiesene Angabe des Erfinders!)

Als einen Mangel des Platingefäßes muß Bode es bezeichnen, daß es behufs der Reinigung sehr schlecht zugänglich ist, und daß diese Reinigung durch die eingelegten Querwände noch ungemein erschwert wird. Falls die Säure beim Verstärken das bekannte Eisensulfat abscheidet, so wird zur Beseitigung desselben kaum etwas anderes übrig bleiben als bei erheblich gemäßigtem Feuer schwache Säure, etwa Destillat, durch das Gefäß zu schicken, um die Absätze aufzulösen; doch kann man auch in diesem Falle nicht controliren.

Neu scheint der Gedanke, die Abhitze des Platingefäßes zur Bildung und Ueberhitzung von Wasserdampf zu benutzen; doch ist dadurch die gesammte Einrichtung mit der Ausnutzung desselben bis aufs Äußerste etwas complicirt geworden, so daß in der Praxis wahrscheinlich die eine oder die andere der angegebenen Anwendungen fortfallen wird. Die Abführung der Dämpfe durchaus nach oben hat man auch schon bei den Apparaten von Faure und Keßler, welche bekanntlich die in den Glocken nicht condensirten Dämpfe als solche der Bleikammer übergeben. Falls dieselbe keinen Ueberdruck hat, sondern einsaugt, so hält Bode dies, auch abgesehen von der Ersparniß eines Theiles des Kühlwassers, für zweckmäßiger als das Einlassen des Destillates in die Kammer, weil man dabei die Bodensäure stets in der geeigneten Stärke halten kann.

Ein wichtiges Capitel in der Schwefelsäureconcentration in Platin sind noch die Verluste an diesem Metall durch allmäliges Auflösen in der Schwefelsäure.

Die ersten genauen Beobachtungen darüber sind von Scheurer-Kestner gemacht worden. Er fand (Hofmann, Report of the Juries 1862, p. 16) daß selbst bei ganz reiner Schwefelsäure der Verlust an Platin 2 g für jede 1000 kg concentrirte Säure betrug, und bei Anwesenheit von Stickstoffverbindungen in der Säure sich sogar auf 4 bis 5 g Platin erheben kann, was man freilich durch die oben (S. 448) beschriebene Reinigungsmethode mit Ammoniumsulfat vermeiden kann. Neue Blasen verlieren weniger als alte (circa 1 g), weil frisch gehämmertes Platin compacter ist und der Säure besseren Widerstand leistet. Das iridiumhaltige Platin von Desmoutis und Quennessen (25 bis 30 Proc. Iridium) leidet weniger; bei einem Versuche verlor eine Schale von reinem Platin in 2 Monaten 19,66 Proc. eine solche von iridiumhaltigem unter ganz gleichen Umständen nur 8,88 Proc. ihres Gewichtes. Nach Kerl-Stohmann's Chemie 3. Aufl. VI, S. 327 bewährte sich ein kleiner Kessel von Iridium-Platin in einer Fabrik zu Halle (65 Liter Inhalt 600 kg tägliche Leistung an 66grädiger Säure) sehr gut. Trotzdem hat man die Legirung mit Iridium (und Rhodium) aufgeben müssen, weil sie zu spröde ist; das reine Platin ist bei seiner Geschmeidigkeit, leichten Hämmerbarkeit und Schweißbarkeit doch auf die Länge dauerhafter.

Nach neueren Angaben von Scheurer-Kestner (Compt. Rendus, Nov. 1875, Dingl. Journ. CCXXI, 82) waren die Verluste des Platinkessels selbst zu Thann folgende: 2 Jahre lang, bei Vorhandensein von etwas Stickstoffsäure, 2,859 g pro. 1000 kg 66grädiger Säure von 93 bis 94 Proc. SO_4H_2. Im folgenden Jahre, nach Beseitigung der Stickstoffsäuren durch Ammoniumsulfat 1,220 g Platin pro 1000 kg. In den folgenden Jahren, wo die Schwefelsäure etwas schweflige Säure enthielt, fiel der Verlust auf 0,925 g. Geringe Mengen von Salzsäure in der Kammersäure machen keinen Unterschied in der Auflösung des Platins. Dagegen thut dies in sehr hohem Grade die Ueberschreitung des 66sten Handelsgrades (mit höchstens 94 Proc. SO_4H_2). Es war der Verlust bei Erzeugung von 180,000 kg extra concentrirter Säure mit 97 bis 98 Proc. SO_4H_2 6,07 bis 6,65 g Platin pro 1000 kg; bei 102 000 kg Säure von $99^1/_2$ bis $99^3/_4$ Proc. SO_4H_2 sogar 8 bis 9 g pro 1000 kg, und es wurden in der That durch quantitative Analyse 8,38 g Platin pro 1000 kg Säure darin direct nachgewiesen.

Vorstehende Versuche beziehen sich nur auf den Kessel selbst; aber auch die Nebenbestandtheile erleiden eine Abnutzung, wie folgende Tabelle zeigt:

	Ursprüngliches Gewicht	Gewicht nach 5 Jahren Gebrauches
Kessel	30,346 kg	26,450 kg
Helm	7,255 „	7,000 „
Heber	5,689 „	5,520 „
Diverse Theile	1,075 „	1,000 „
	44,365 kg	39,970 kg
	39,970 „	
Verlust	4,395 kg	

Es müssen also, da der Kessel allein nur 3,896 kg Metall eingebüßt hatte, für den Verlust der übrigen Theile noch 12,8 Proc. hinzugesetzt werden. Dies stimmt dann ungefähr mit den von Hasenclever (in Hofmann's Bericht von 1875, I, 188) erwähnten, gleichfalls von Scheurer-Kestner herrührenden Angaben (Verlust bei gewöhnlicher Säure 1,92 g, bei Schwefligsäure-haltiger 1,05 g pro 1000 kg).

Nach Hasenclever's eigenen Versuchen (a. a. O.) betrug der Platinverlust in der Fabrik in Hautmont nur 0,252 g pro 1000 kg Säure von 1,8 specif. Gewicht (also nicht ganz 66°); wenn aber die Reparaturen und der Verlust bei Erneuerung des Apparates in Anschlag gebracht werden, so stellt sich die Ausgabe auf 1,616 Frcs. oder 1,29 Mark pro 1000 kg Schwefelsäure von 1,8. In der Fabrik Rhenania kommt die Abnutzung auf 0,972 g Platin und die Gesammtausgabe für Platinverschleiß auf 196 Mark. Die Säure war in beiden Fällen frei von Stickstoffverbindungen. In neuester Zeit (Compt. rend. 29. April 1878) hat Scheurer-Kestner Versuche über die Abnutzung des Platins bei der Darstellung von rauchendem Vitriolöl publicirt. Das Letztere wurde durch Erhitzen von Natriumpyrosulfat in einer irdenen Retorte dargestellt, welche inwendig mit einem mit sich selbst verlötheten Platinfutter versehen war. Dieses wog 5 kg und hatte nach Darstellung von 100 kg rauchendem Vitriolöl 100 g, also 1 kg pro Tonne Vitriolöl verloren. Das Platin konnte in dem rückständigen Natriumsulfat in wasserlöslicher Form nachgewiesen werden. Scheurer-Kestner constatirt ferner, daß man in den neueren Platinapparaten für Darstellung gewöhnlichen Vitriolöles, sowohl denen von Faure und Keßler, als denen von Desmoutis & Comp., nur 1/4 von der Menge Platin verliere, wie bei den früheren Apparaten, nämlich nur 0,10 bis 0,15 g per Tonne für gewöhnliche 66grädige Säure und 1 g bis 1,5 g für extra concentrirte Säure von 98 bis 99 Proc. Er schreibt dies erstens dem bedeutend erniedrigten Siedepunkte, in Folge der niedrigen Säureschicht, und zweitens dem bedeutend verringerten Platingewichte zu; namentlich bei den Faure-Keßler'schen Apparaten ist eine viel geringere Platinoberfläche in Berührung mit der Säure als früher.

In Knocke's Beschreibung der Fabriken in Oker (Dingl. Journ. CLIV, 181; Wagner's Jahresber. f. 1859, 147) wird angeführt, daß man daselbst früher die Platinblasen mit Steinkohlen gefeuert habe, aber dafür Holz eingeführt habe, weil sich der Kessel durch den Schwefelgehalt der Kohlen beschädigt zeigte. Sogar durch Bildung von Kohlenstoffplatin kann das Platin brüchig werden, und man darf jedenfalls das Brennmaterial nie in unmittelbare Berührung mit dem Kessel kommen lassen.

Die in der Kammersäure vorhandenen Eisensalze scheiden sich bei der Concentration auf 66° als Ferrisulfat aus, welches, da es in der concentrirten Säure unlöslich ist, sich als weißer Niederschlag theils in Krusten an die Gefäße ansetzt, theils in feinen glänzenden Flocken in der concentrirten Säure suspendirt bleibt; der Niederschlag enthält außerdem nur noch eine geringe Menge Blei. Wenn derselbe in auffallender Weise auftritt, was aber nur in Ausnahmefällen, und wohl nie bei Anwendung von Stückkies, eintritt, so kann er zu Stillständen im Betrieb Veranlassung geben, so wie auch der Verkäuflichkeit der Säure schaden. Nament-

lich tritt dies leicht ein, wenn man Säure aus dem Glover-Thurm zur Concentration anwendet.

Um dem abzuhelfen, hat Gerstenhöfer eine große Porzellanschale an Platindrähten in den Kessel gehängt, welche vollständig in die Säure eintaucht, und in der sich in Folge der kochenden Bewegung alle Krusten ꝛc. ansammeln. Man braucht also nur von Zeit zu Zeit die Schale herauszunehmen und auszuleeren, was in sehr kurzer Zeit geschehen kann (Bode, Beiträge zur Theorie und Praxis ꝛc. [1872] S. 50, 51). Diese Einrichtung scheint an den wenigsten Orten für nöthig befunden worden zu sein, wo man, wie gewöhnlich, eine von Flugstaub ziemlich befreite Säure zur Concentration anwendet.

Anderweitige Concentrationsmethoden für Schwefelsäure.

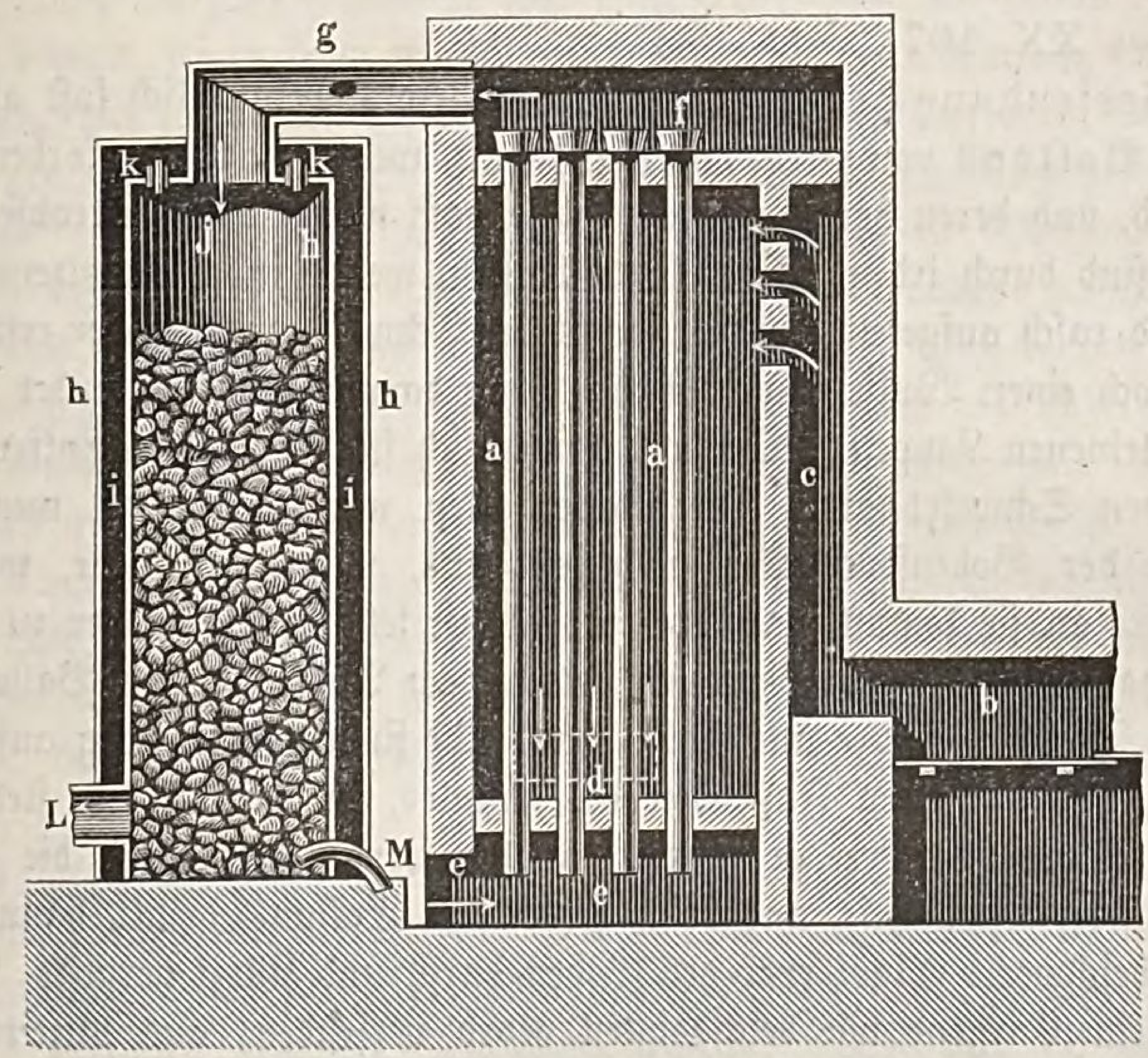
Es sind solche schon früher an verschiedenen Stellen erwähnt worden, z. B. Seckendorff's Methode in gußeisernen Retorten (S. 471); Clough's mit Wasser gekühlte Bleipfannen (S. 456), Hemptinne's Vacuumbleiapparat (S. 476) und sein Apparat mit überhitztem Wasserdampf (S. 474), Stoddart's Bleipfanne mit Luftstrom (S. 470).

Roder (Dingl. Journ. CXI, 397) hat emaillirte gußeiserne Kessel vorgeschlagen und ein eigenes Email dafür angegeben; man soll 1 Thl. feingepulverten gebrannten Alaun, 4 Thle. Mennige und 2 Thle. reine Kieselsäure zusammenschmelzen, die Schmelze in Wasser ablöschen, trocknen, pulvern, davon 15 Thle. mit 20 Thle. reiner Kieselsäure und 3 Thle. Zinnasche innig mengen, mit Terpentinöl abreiben, die Masse mit einem weichen Haarpinsel in den blanken, glatt ausgedrehten Kesseln auftragen und dies drei- bis viermal wiederholen, indem man immer den vorigen Anstrich trocknen läßt. Dann folgt das Einbrennen wie gewöhnlich. Auch das beste Email wird sicher der kochenden Schwefelsäure und der ungleichen Ausdehnung und Zusammenziehung von Eisen und Email bei den großen hier vorkommenden Temperaturdifferenzen nur kurze Zeit widerstehen.

Gossage (Patent von 1850, Hofmann's Report of the Juries 1862, p. 17; Muspratt's Chemistry II, 1047; Muspratt-Stohmann's Chemie 3. Aufl. VI, 344) läßt die Säure in einer mit Kieselsteinen gefüllten Kammer einem heißen Luftstrome begegnen. Sein Apparat besteht aus zwei Theilen (Fig. 280 und 281), wovon einer zur Erhitzung der Luft, der andere zur Verdampfung dient. Zu dem ersten Zwecke dienen 16 eiserne Röhren *a a*, unten und oben offen, und rings von den Flammen des Feuers in *b*, das durch den Zug *c* hineingelangt, umspült. Das Feuer geht in der Richtung der Pfeile abwärts und entweicht durch *d* in den Schornstein. Die kalte Luft tritt durch ein Gewölbe *e* in die Röhren *a a* unten ein und, stark erhitzt, bei *f* aus, und gelangt durch *g* in den Concentrationsapparat. Dieser besteht aus zwei concentrischen Cylindern *h h* aus 13 mm starkem Blei, welche einen Zwischenraum *i i* zwischen sich lassen. Am Boden sind sie auf einer Bleiplatte festgelöthet. Der innere Cylinder ist oben verschlossen und nur in der Mitte durch das Rohr *J* durchbrochen. Der innere Raum ist mit Kieseln gefüllt. Nachdem die eisernen Röhren zum Rothglühen erhitzt sind, läßt man die

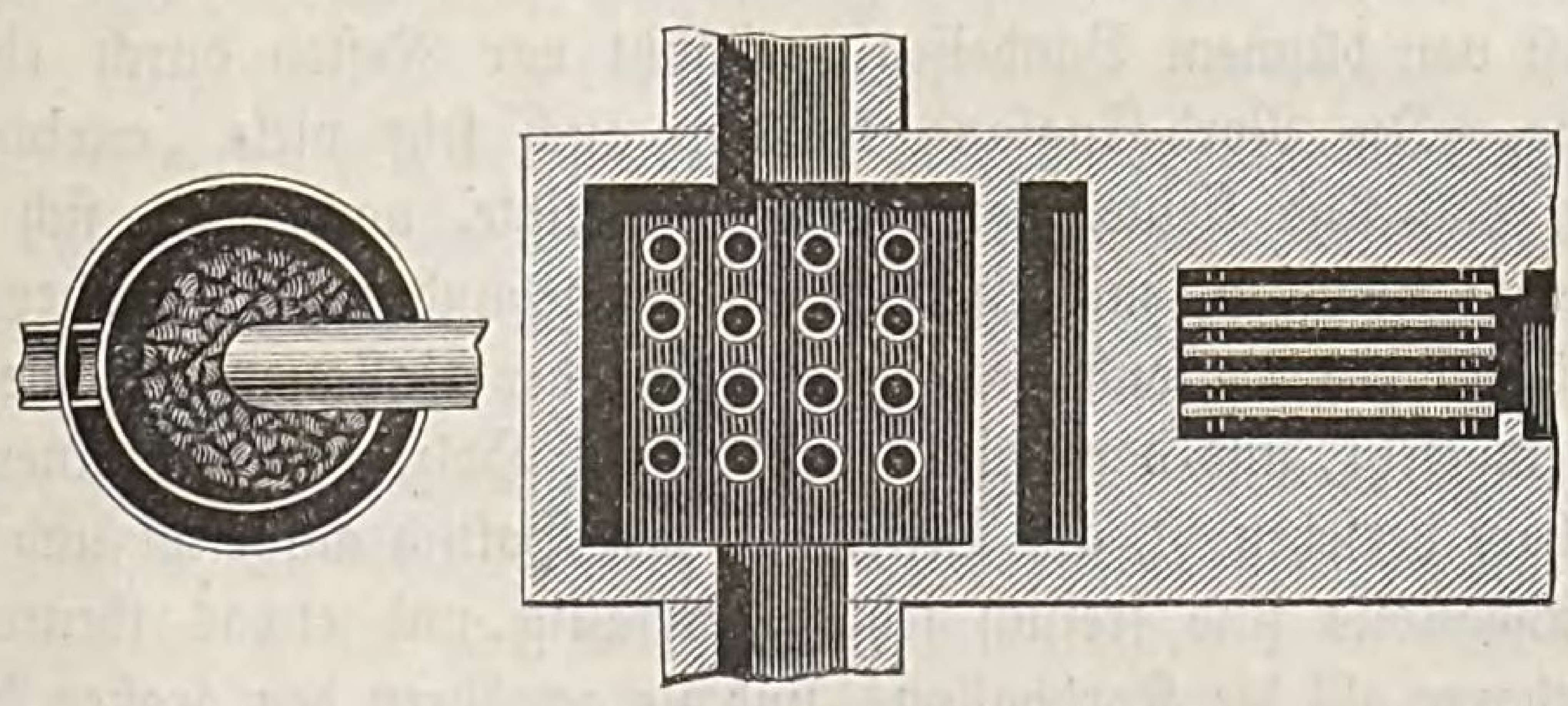
zu concentrirende Säure auf den Deckel des inneren Cylinders laufen; sie füllt zuerst den Raum zwischen beiden Cylindern und fließt dann durch die, mit Schalen lose bedeckten, Röhren *k k* in den inneren Cylinder, wo sie sich über die Kiesel ausbreitet. Die heiße Luft, welche durch *g j* eintritt, und in unmittelbarer Be-

Fig. 280.



rührung mit der Schwefelsäure steht, verdunstet letztere schnell; mit Wasserdampf (und Säure) beladen, geht sie durch *L* in den Schornstein. Die Säure wird immer concentrirter, je weiter sie nach unten gelangt, und bei richtigem Verhältnisse

Fig. 281.



zwischen der Temperatur der Luft und dem Zuflusse der Säure kann man letztere ganz concentrirt durch das Rohr *M* abziehen. Der Raum *i i* hat den Vortheil, die Schwefelsäure vorzuwärmen und zugleich die Ueberhitzung des Bleicylinders zu vermeiden. — Dieser Apparat ist nie practisch geworden; seine Fehler sind folgende: Die Luft muß bis beinahe zum Rothglühen erhitzt werden, und dabei schmilzt das obere Bleirohr immer ab; die mit Wasserdämpfen beladene Luft macht denselben Weg wie die Säure, und giebt daher ihre Dämpfe wieder an letztere ab,

wenn sie concentrirter wird; auch verliert man sämmtliche durch die heiße Luft verdampfende Schwefelsäure zugleich mit ihr im Kamine. Obwohl einige dieser Fehler durch veränderte Constructionen sich vermeiden ließen, so hat man doch nie gehört, daß eine solche je in practischen Betrieb gekommen wäre.

Gossage's Verfahren mit erhitzter Luft ist von Cotelle noch einmal, ohne alle Zusätze, „erfunden" worden (Journ. de Pharm. et de Chim. Juli 1869; Chem. News XX, 107).

Die Versendung der Schwefelsäure erfolgt bekanntlich fast allgemein in gläsernen Ballons von circa 70 Liter Inhalt, welche in Weidenkörben mit Stroh verpackt sind, und deren herausragende Hälse noch weiter durch Strohseile geschützt sind. Sie sind durch irdene Stöpsel verschlossen, welche in geschmolzenen Schwefel getaucht und rasch aufgesetzt werden, damit der Schwefel erst nachher erstarrt; meist legt man noch einen Wulst von feuchtem Thon darum und überbindet das Ganze mit einem leinenen Lappen. Oefters, namentlich für geringere Entfernung, läßt man auch den Schwefel fort. Die Körbe halten nur kurze Zeit, wenn sie dem Wetter und der Bodenfeuchtigkeit ausgesetzt sind, namentlich aber, wenn irgend welche Säure an sie kommt, und letzterer Fall ist sehr häufig schwer zu vermeiden; besonders nach einmaligem Gebrauche, nach dem Ausleeren des Ballons, fließen leicht einige Tropfen Säure am Halse hinab und finden ihren Weg auf den Boden des Korbes, und auch der Fußboden des Locales, in welchem sie stehen, ist oft schwer von Säure ganz frei zu halten. Daher werden denn auch die Böden der Körbe zu allererst schadhaft, und beim Heben der Ballons drückt dann der durch die Säure beschwerte Glaskörper den Boden durch und stürzt heraus. Man sollte darum nie einen irgend wie beschädigten Korb versenden, aus unzeitiger Sparsamkeit, und manche Fabriken haben den Grundsatz, die ihnen zurückgesendeten leeren Ballons unter allen Umständen in frische Körbe zu packen. Bedeutend länger halten die Körbe, wenn man sie, was namentlich in England häufig geschieht, zu zwei Dritteln ihrer Höhe in Steinkohlentheer taucht. Auch findet man in England vielfach Körbe aus einem Geflecht von starkem Eisendraht, oder aus einem Gerüst von dünnem Bandeisen, geschützt vor Rosten durch einen starken Theerüberzug. In Nord-England kommen auch sehr viele „carboy-tubs" in Anwendung, das sind kleine, vom Küfer gefertigte, nach oben sich erweiternde Bottiche aus Holzdauben, mit eisernen Reifen gebunden, von solcher Höhe, daß nur 3 bis 5 cm des Ballonhalses heraussehen; der Ballon wird, wie gewöhnlich, mit Stroh eingesetzt, und dann ein rundes Stück Holz, das mit einem Loche für den Ballonhals versehen ist, als Deckel auf den Bottich aufgelegt und festgemacht. Diese Bottichballons sind freilich sehr schwerfällig und etwas theurer, aber bedeutend haltbarer als die Korbballons, und sie gewähren den großen Vortheil, daß die Eisenbahnen, Lichter ꝛc, es erlauben, dieselben in zwei Reihen über einander zu stellen, was bei Korbballons nie gestattet wird. Solche Holzverpackung (Kübel) für Glasballons wird neuerdings auch in Deutschland, z. B. in der Außiger Fabrik, angewendet. In Amerika werden cubische Kisten angewendet, durch ein eisernes Band zusammengehalten, in welche die Glasballons mit Seegras eingesetzt werden; die Kosten derselben belaufen sich auf $^1/_3$ Dollar pro Centner (Goldschmiedt, österr. Ber. über d. Ausst. in Philadelphia VII, 10). In

Frankreich (auch in Außig) benutzt man oft Thonkrüge von derselben Masse, aus der die Bombonnes gemacht werden; diese können in der Fabrik selbst ohne Korbverpackung aufgestellt werden, müssen aber zum Versandt ebenfalls in Körbe gepackt werden. An Ort und Stelle (in Beauvais) kosten solche Krüge von der Größe gewöhnlicher Schwefelsäureballons 1½ Franken.

Trotz aller Vorsicht kommt es sehr häufig vor, daß die Ballonflasche einen Sprung bekommt, sei es beim Manipuliren oder bei dem Rütteln in den Eisenbahnwagons, und die ausfließende Säure geht nicht allein verloren, sondern richtet häufig großen Schaden an. Die Bahnverwaltungen, Dampfschiffsgesellschaften ꝛc. nehmen daher Säuren (dies gilt natürlich von allen in Ballons versendeten Mineralsäuren) nur auf Risico des Versenders, oder zu enorm erhöhten Frachten an, befördern sie meist nur mit bestimmten Zügen, und müssen unter allen Umständen, wegen der „sperrigen“ Natur der Waare, einen viel höheren Frachtsatz auf solche Ballons legen, als dem Gewichte der Waare entspricht. Ein Wagon, welchen man mit 10 Tonnen von Waaren in Fässern belegen könnte, nimmt nur etwa 2½ Tonnen Schwefelsäure in Ballons auf. Es steigern sich also die Kosten für Verfrachtung in sehr hohem Grade, je mehr todtes Gewicht und Volumen man mitschicken muß, und als solches todtes Gewicht ist das Wasser zu bezeichnen, welches die 60grädige Schwefelsäure noch im Vergleich zu 66grädiger Säure enthält.

Auch die Kosten der Verpackung selbst kommen sehr erheblich in Anschlag; sie sind freilich ungemein verschieden, je nach dem billigeren oder theureren Bezuge von Glasballons ꝛc., dürften aber kaum unter 4 Mark pro 100 Kg Säure herabgehen, und betragen also bei 60grädiger Säure, welche nur 78 Proc. SO_4H_2 enthält, erheblich mehr als bei 66grädiger Säure mit 93 Proc. SO_4H_2. Freilich werden die leeren Ballons meistens zurückgesendet, aber es ist dabei immer sehr viel Bruch, und auf längere Entfernungen wird die Rückfracht zu theuer.

Es geht aus obigem hervor, daß es nur bis zu einer gewissen, nach Localverhältnissen sehr verschiedenen, Entfernung lohnen wird, die Schwefelsäure nur mit 60^0 oder allenfalls 62^0 zu versenden; wenn die Entfernung größer wird, so wiegen die Mehrkosten der Verpackung und des Transportes die Extra-Concentrationskosten auf oder überschreiten sie gar, und die Consumenten ziehen es daher vor, die 66grädige Säure zu beziehen, weil sie ihnen schließlich billiger zu stehen kommt. Es ist freilich nicht zu leugnen, daß in vielen Fällen es nur Gewohnheit, oder richtiger gesagt, Unkenntniß der Consumenten ist, welche sie bewegt, 66grädige Säure zu beziehen, wo die 60grädige Säure sich in der That schon billiger stellen würde. Umgekehrt freilich geht man seit einigen Jahren dazu über, die 60grädige Schwefelsäure auf viel weitere Entfernungen als früher zu versenden, nämlich ohne Ballons, in mit Blei ausgekleideten K a n a l b o o t e n (schwimmende Reservoirs) oder in auf Eisenbahnwagen montirten B l e i c y l i n d e r n. Diese Versendungsart ist natürlich nur bei sehr großem Consum möglich, wo ein Käufer nicht allein eine ganze Boot- resp. Wagenladung auf einmal entnimmt, sondern auch im Stande ist, sie sofort nach Empfang auszuleeren, um das Gefäß zurückgehen zu lassen. Dies wird immer nur ein Ausnahmefall bleiben können. Die Fabriken zu Oker versenden ihre meiste Säure als Kammersäure und 60grädige Säure in

Bleicylindern von $7^1/_2$ Tonnen Fassungsvermögen, dagegen die 66grädige Säure in Glasballons. Nach Balmain und Menzies (Wagner's Jahresber. f. 1870, 167) kann man Schwefelsäure sicher und billig in eisernen Gefäßen versenden, wenn sie nicht schwächer als von 1,65 Volumgewicht ist, wenn sie von der äußeren Luft ganz ausgeschlossen ist und wenn sie keine das Eisen angreifende Verunreinigungen enthält. In Amerika wird in der That concentrirte Schwefelsäure und selbst ganz concentrirte Salpetersäure an Nitroglycerinfabriken in denselben großen eisernen Trommeln geliefert, in denen das Glycerin aus Frankreich importirt wird (Goldschmiedt, a. a. O., S. 10).

Am Rhein wendet man zu ähnlichem Zwecke kupferne Cylinder an; an anderen Orten Cylinder von Eisenblech, unter den von Balmain beschriebenen Vorsichtsmaßregeln; man geht jedoch nur bis 60° B. (= 1,718 Volumgewicht) herunter.

Vierzehntes Capitel.

Disposition der Apparate einer Schwefelsäurefabrik.

Obwohl sich über diesen Gegenstand selbstverständlich keine allgemeine Regeln geben lassen, so werden doch einige Bemerkungen darüber hier am Platze sein. In erster Linie hängt natürlich die Disposition einer Schwefelsäurefabrik davon ab, ob sie nur für Kammersäure, oder für concentrirte Säure eingerichtet werden soll. Im letzteren Falle braucht man, bei Abwesenheit eines Glover-Thurmes oder von Pfannen auf den Pyritbrennern, Räumlichkeiten für die Concentrationspfannen bis 60°, ferner jedenfalls für den Apparat zur letzten Concentration. Wenn diese in Glasretorten geschieht, so sollte dafür unbedingt ein ganz für sich abgeschlossenes Gebäude mit dicht schließendem Dache, Doppelthüren 2c. vorhanden sein, wie dies früher beschrieben worden ist. Die Platinapparate dagegen, nach irgend welchem der beschriebenen Systeme, können, da sie wenig Raum beanspruchen, an beliebigen Orten aufgestellt sein. Wenn die Kammern hoch genug fundamentirt sind, so liegt kein Grund vor, warum man nicht alle Concentrationsapparate unter denselben anbringen und dadurch die Gebäude ersparen soll; selbst das Glasretortenhaus könnte noch daselbst angebracht sein. Freilich verliert man dann den Raum zur Magazinirung von Erz, Säureballons 2c. und lassen sich darüber durchaus keine allgemeine Vorschriften machen.

Um nun auf die letzte Concentration der Schwefelsäure gar keine Rücksicht mehr zu nehmen, sei folgendes über die Disposition der übrigen Apparate bemerkt. Am tiefsten situirt sind immer die Pyritbrenner (resp. Schwefelöfen); nur muß

(Zu Seite 522.)

Fig. 282.

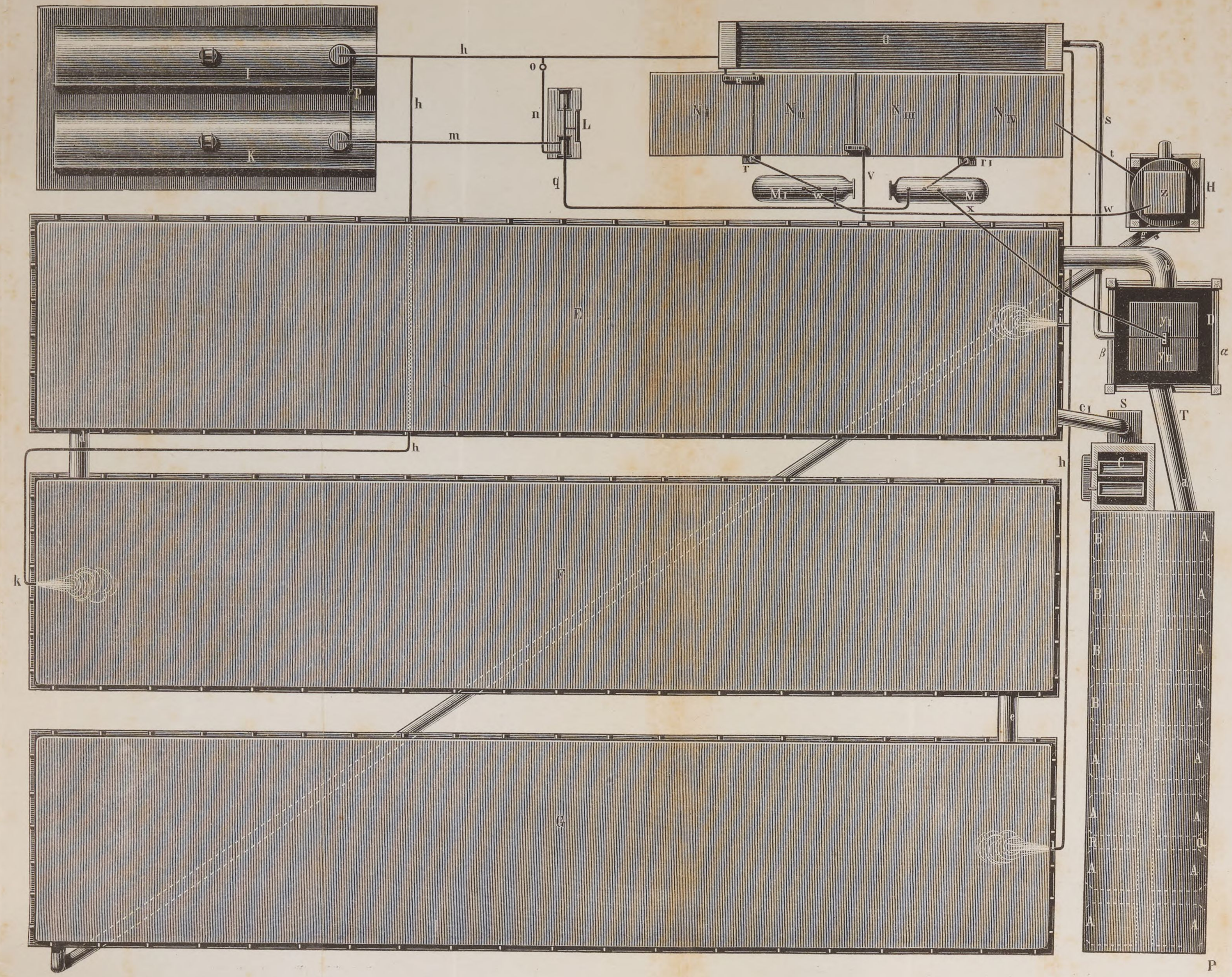
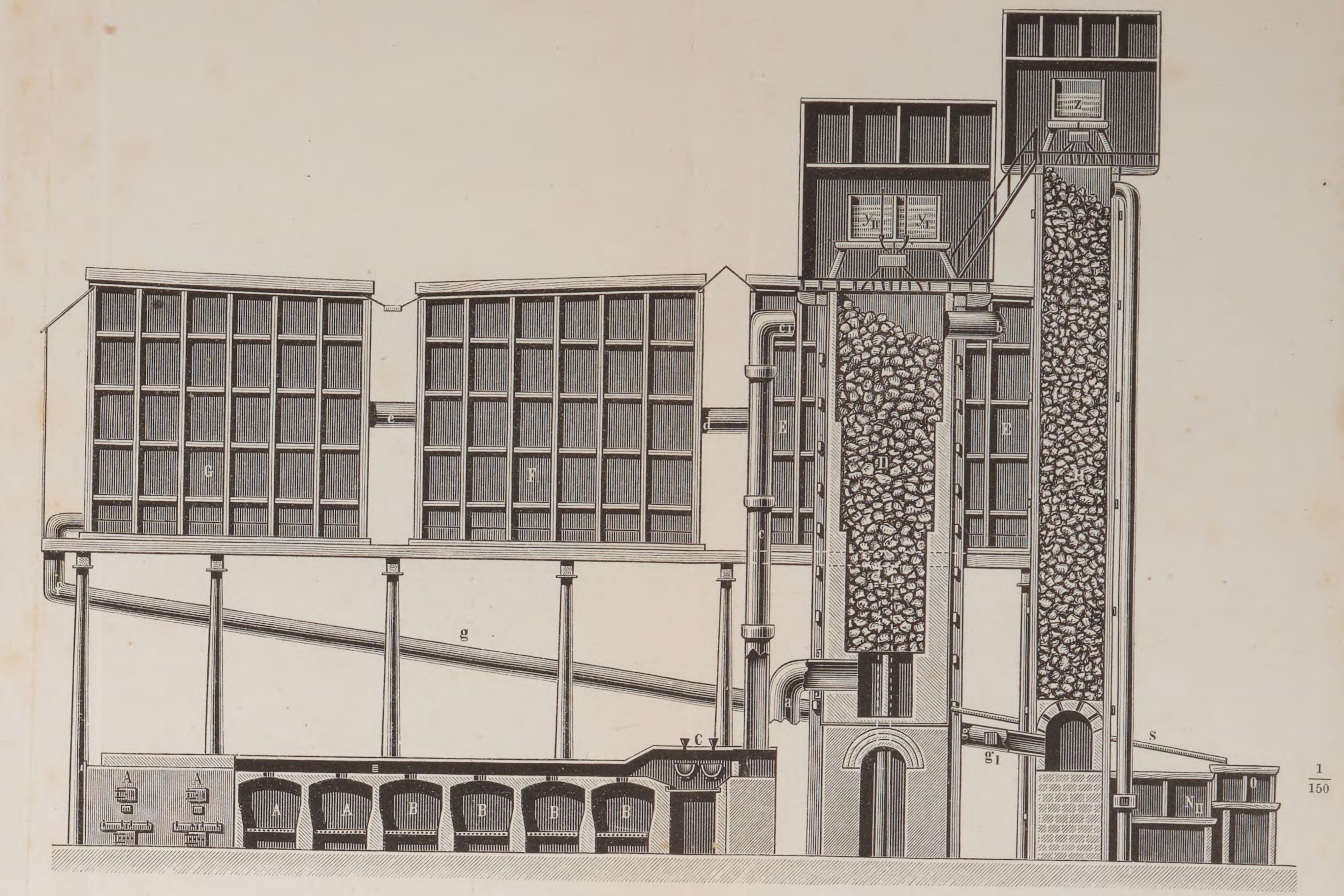


Fig. 283.



natürlich noch Raum zur Abfuhr der Abbrände vorhanden sein. Sie stehen also auf der Hüttensohle selbst, und im gleichen Niveau damit meist auch die Kiesbrecher, wenn solche vorhanden sind. Der Kies selbst kommt in großen Fabriken auf einer auf Böcken erbauten Eisenbahn an und wird zwischen den Böcken herab auf Lager gestürzt, um nach Bedarf zerkleinert und vor die Oefen gelegt zu werden. Da, wo die Zufuhr des Kieses ganz regelmäßig geschieht, kann man auch den Kiesbrecher so anlegen, daß die Erze aus den Eisenbahnwagen direkt durch den Kiesbrecher passiren und schon zerkleinert auf der Hüttensohle anlangen; dadurch wird das Heben derselben in den Fülltrichter des Kiesbrechers erspart. Wo man mit der Hand zerkleinert, oder wo das Erz in unregelmäßigen größeren Partien auf einmal anlangt, geht dieses nicht gut an.

Ungebrochener Kies, namentlich kupferfreier, kann ohne großen Schaden im Freien lagern; nach dem Brechen soll er aber immer vor dem Regen geschützt sein. Er wird unmittelbar nachher gesiebt und das Grobe und der Staub besonders gelagert und über eine Brückenwage weg den Brennern zugeführt. Fast immer finden die Operationen des Kiesbrechens, Siebens und das Lagern der gebrochenen Kiese in dem Raume unter den Bleikammern statt. Bei größerer Höhe dieses Raumes liegen auch die Kiesöfen (und Schwefelbrenner) selbst unterhalb der Kammern; anderenfalls sind sie in einem besonderen, fast immer unmittelbar an die Kammern anstoßenden Raume erbaut. Etwaige Kühlkanäle ziehen sich dann an einer Seite der Kammern entlang, oder sind auch auf deren Decke angebracht. Wenn die Oefen unter den Kammern angebracht sind, so muß der Raum zwischen den äußeren Kammerpfeilern durch eine leichte Wand ausgefüllt werden, um den Wind von den Kiesöfen abzuhalten.

Die Salpeteröfen sind meist am Ende der Brennerreihe angebracht und als Fortsetzung derselben gebaut.

Auch der Dampfkessel findet sich öfters unter den Kammern angebracht; besser jedoch legt man ihn in einem anstoßenden Gebäude an, einmal, um durch den aus dem Sicherheitsventil ausblasenden Dampf nicht die Zimmerung des Kammerbodens zu beschädigen, zweitens um das Eisenblech des Kessels nicht der zufällig heruntertropfenden, über die Heber überfließenden Säure &c. auszusetzen. Auch wird dann bei einer Explosion der Schaden nicht ganz so schlimm werden, als wenn der Kessel unter den Kammern stände.

Da also die Kiesöfen auf der Hüttensohle stehen, die Kammern ohnehin immer erhöht fundirt sind, und das Gasrohr auch immer in dem Obertheile der Kammer einmündet, so ist jedenfalls stets ein ziemlich hoch aufsteigendes Gasrohr erforderlich, und dadurch der Bedingung des Zuges Genüge geleistet.

Wenn nun aber ein Glover-Thurm vorhanden ist, so muß dieser zwischen die Kiesöfen und Kammern eingeschaltet werden. Zuweilen läßt man einige Kiesöfen ohne Verbindung mit dem Glover-Thurm, um durch ihre Hitze einen Salpeterofen zu betreiben und die Salpetergase direkt in die erste Kammer zu schicken; meist thut man dies nicht, sondern es folgt auf die Reihe sämmtlicher Kiesöfen eines Systemes der Salpeterofen und dann der Glover-Thurm; wo man flüssige Salpetersäure anwendet, fällt der Salpeterofen eben einfach weg. Der Glover-Thurm selbst muß jedenfalls so aufgestellt sein, daß seine Basis etwas höher als die Decke

des Gaskanales der Pyritöfen liegt, damit das Gas nicht abzusteigen brauche, um in ihn zu gelangen. Ebenso ist es auch sehr wünschenswerth, daß das oben aus ihm austretende Gas wenigstens in einem horizontalen, besser aber in einem etwas ansteigenden Rohre in die Kammer geführt werde. Daraus ergiebt sich, daß die Kammern selbst hoch genug fundirt werden, um dieses zu ermöglichen. Wenn z. B. die Decke des Glover-Thurmes (abgesehen von den hier nicht in Betracht kommenden Säurereservoiren ꝛc.) 11 m über der Hüttensohle ist, und die Kammern selbst 6 m hoch sind, so sollten die letzteren mindestens 6 m über dem Boden aufgestellt sein, damit das Gasrohr aus dem Glover-Thurm noch unter der Decke der Kammer eintreten kann. Wenn dies nicht angeht (z. B. wo ein Glover-Thurm mit schon gebauten, niedriger situirten Kammern verbunden werden soll), muß man freilich die Gase durch einen absteigenden Kanal in die Kammerdecke treten lassen, was für deren Holzgerüst eine complicirte Construction ergiebt und durch die Belastung ihrer Haltbarkeit schadet. Umgekehrt finden sich an einigen Orten die Kammern so hoch aufgestellt, daß die Decke des Glover-Thurms noch unter dem Boden der Kammern liegt, so daß man die Kammersäure direkt in den Thurm laufen lassen kann und ihre Hebung erspart; dies findet sich in englischen Fabriken und zu Oker (s. oben S. 307).

Die Kammern selbst sind, wie früher erwähnt, so angelegt, daß ihre Böden entweder genau in derselben Horizontalebene liegen, oder so, daß die folgenden Kammern immer etwa 3 bis 8 cm höher als die vorhergehenden liegen; größerer Fall ist nicht nöthig, wenn auch aus localen Ursachen oft zu finden. Aus den Kammern geht nun das Abzugsrohr in den Gay-Lussacthurm, welcher nur ausnahmsweise so hoch fundirt werden kann, daß dieses Rohr nicht abzusteigen braucht, was freilich jedenfalls vorzuziehen ist, wenn die Niveauverhältnisse es gestatten. Auch ist, wenn möglich, dafür zu sorgen, daß ein längerer Kühlkanal zwischen der letzten Kammer und dem Gay-Lussacthurm eingeschaltet werden kann.

Jedenfalls aber sollte man darauf sehen, den Gay-Lussac- und Glover-Thurm in eine Gruppe zu vereinigen, an deren Fuß dann die nöthigen Reservoire, Luftpumpe, Druckkessel ꝛc. angebracht sind; dies erleichtert ihre Bedienung ganz ungemein. In großen Fabriken mit mehreren Kammersystemen vereinigt man dagegen lieber mehrere Glover-Thürme und jedenfalls mehrere Gay-Lussacthürme in einer gemeinschaftlichen Gruppe.

Obwohl es selbstredend unmöglich ist, für alle Fälle einen Plan aufzustellen, nach dem eine Schwefelsäurefabrik gebaut werden soll, so sei doch eine zweckmäßige Disposition für eine solche in Fig. 282 und Fig. 283 gegeben. Es ist dabei auf die Concentration der Schwefelsäure bis 66° keine Rücksicht genommen; wenn diese in Platin vorgenommen wird, so erfordert sie wenig Raum und kann leicht untergebracht werden. Es ist ferner nicht angenommen, um die Zeichnung recht deutlich zu machen, daß die Kiesöfen ꝛc. unter den Kammern angebracht seien; man wird auch ohnehin den Raum zur Lagerung von Pyrit, Kohlen, Ballons ꝛc. gut verwerthen können, und man wird andererseits, wenn seine Benutzung für die Oefen und anderen Apparaten gewünscht wird, die Disposition leicht danach ändern können. Da der Grundriß nur als Situationsplan dienen soll, so sind überall nur die wesentlichen Theile angegeben; namentlich sind die Kammern nur

im Durchschnitt skizzirt, die anderen Apparate von oben gesehen angenommen. Der Aufriß Fig. 283 folgt den Linien *P Q R S T U* des Grundrisses.

Das System beginnt mit den Pyritöfen *A A B B*, von denen 16 vorhanden sind, in zwei mit dem Rücken aneinander gebauten Reihen. Es wird übrigens zweckmäßig sein, diese Oefen, welche ja hier als in einem eigenen Hause befindlich vorgestellt sind, weiter von den Kammern abzurücken, als es auf der Zeichnung angedeutet ist damit etwas mehr Beschickungsraum auch auf der den Kammern zugewandten Seite vorhanden sei; man braucht dazu mindestens 3, besser aber 4 m Spielraum. Wenn die Oefen, wie man es in Wirklichkeit meist thun wird, unter den Kammern erbaut sind, findet dies schon von selbst statt. Es ist hier angenommen, daß nur von 12 der Oefen (*A A*) das Gas in den Glover-Thurm *D* gehe; der Zug von vier dagegen (*B B*) geht über den mit dem Deckgewölbe in einer Ebene liegenden Salpeterofen *C*, in welchem zwei feste Halbcylinder mit Ausflußrohr für die Salpetermischung liegen. Wenn man mit flüssiger Salpetersäure arbeitet, so fällt der Salpeterofen fort; die Oefen communiciren alle mit dem Glover-Thurm, in welchem man zugleich die Salpetersäure hinunterlaufen läßt. Das Gußeisenrohr *a* führt die Gase aus *A A* in den Glover-Thurm, und das Bleirohr *b* aus demselben in die Kammer. Aus dem Salpeterofen gehen die Gase in einem eisernen Rohr *c* zuerst vertical in die Höhe, um hinreichend abgekühlt etwas unter der Kammerdecke durch ein Seitenrohr *c'* in die erste Kammer zu münden. Es ist darauf gesehen, daß die Gasströme von *b* und *c* sich nicht gegenseitig hemmen, da sie in derselben Richtung münden, und zwischen ihnen der Dampfstrahl *i* eintritt. Immerhin ist die gezeichnete Einrichtung nicht ganz ohne Bedenken; das Eisenrohr *c* aus *C* muß sich in ein Bleirohr *c'* fortsetzen, welches ohne Abkühlung leicht Schaden leidet, namentlich an der Verbindungsstelle zwischen Eisen und Blei, und wenn man abkühlt, so verdichtet sich Salpeter- und Schwefelsäure, fließt in dem Eisenrohre hinunter und zerstört es. Aus diesem Grunde wenden die meisten Fabriken nicht die gezeichnete Einrichtung an, sondern lassen die Gase aus allen Kiesbrennern erst durch den Salpeterofen und dann in den Glover-Thurm gehen. Die Besorgniß, welche man früher hegte, es könnten die Salpetergase in dem Glover-Thurm zum Theil zersetzt werden, und welche von einigen Theoretikern theils aufgestellt, theils genährt wurden, sind von der Praxis schon längst widerlegt worden.

Aus der ersten Kammer *E* geht das Gas durch *d* in die zweite Kammer *F* und von da durch *e* in die letzte Kammer *G*; von dieser durch das Rohr *f* und dessen lange Fortsetzung *g* in den Gay-Lussacthurm *H*. Der letztere ist neben dem Glover-Thurm angebracht; beide sind mit einer gemeinschaftlichen Plattform oben versehen und in der Nähe der Säurereservoirs, Montejus &c. aufgestellt; die große Länge des Rohres *g* ist gerade erwünscht, um das Gas möglichst abzukühlen, ehe es in den Gay-Lussacthurm eintritt. *g'* ist eine „Laterne“ zur Beobachtung der Farbe des Gases.

Die drei Kammern sind mit 30 × 6 m Grundfläche gezeichnet, und wenn man sie von 6 m Höhe nimmt, so bekommt man einen Cubikinhalt derselben von zusammen 3240 cbm. In den 16 Schwefelöfen kann man täglich 5600 kg 48proc. oder 6400 kg 42 bis 44proc. Erz brennen, also etwa 2688 bis

2888 kg Schwefel, was einen völlig ausreichenden Kammerraum, nämlich pro Kilo Schwefel 1,12 bis 1,2 cbm bedeutet; man dürfte also ohne Schaden, wenigstens bei reichem Kies, noch 10 Proc. mehr Erz verbrennen. Der Gloverthurm ist 2,7 × 2,7 × 10 m, der Gay-Lussacthurm 1,8 m im Durchmesser und 14 m hoch gedacht. Der Dampf wird durch zwei Kessel *I* und *K* geliefert, von denen *I* mit Niederdruck, *K* mit Hochdruck arbeitet; statt des letzteren kann natürlich ein Rohr von der Hauptleitung der Fabrik hingeführt sein, wenn diese sonst noch Dampfkraft verwendet. Der Niederdruckdampf aus *I* geht durch die Leitung *h h*, und strömt bei *i*, *k* und *l* in die drei Kammern, immer in der Richtung des Zuges ein; gerade deshalb wird er nicht so schnell condensirt und versorgt, sei es als Dampf oder als Dunst, auch das entgegengesetzte Kammerende. Der Hochdruckdampf aus *k* versorgt nur durch *m* die Luftpumpe *L*; der Retourdampf aus deren Dampfcylinder geht durch *n* mit dem Abschlußhahn *o* in die Niederdruckleitung *h h* und wird dort zu Nutze gemacht. Um auch bei Reparaturen 2c. von *I* den Dampf aus *K* überhaupt für die Kammern benutzen zu können, ist ein Communicationsrohr mit dem für gewöhnlich geschlossenen Hahne *p* angebracht.

Das Heben der Säuren geschieht auf folgende Weise. Aus dem Gay-Lussacthurm *H* läuft die nitrose Säure durch das Bleirohr *t* oder durch eine offene Bleirinne, welche sich nicht so leicht verstopfen kann, in das ausgebleite Reservoir N_{IV}. Die concentrirte Säure aus dem Glover-Thurm läuft durch die offene Rinne *s*, welche bei einem Systeme dieser Art nicht mit Wasserkühlung versehen zu sein braucht, in den Röhrenkühler *O* (s. S. 380), oder einfach durch ein mit Bleischlange für Wasserkühlung versehenes kleines Reservoir (S. 382) und aus dessen anderem Ende heraus in den Vertheilungskasten *u*, so daß man sie entweder in das Reservoir N_{I} oder N_{II} ablassen kann. Ersteres wird benutzt, um die zum Betrieb des Gay-Lussacthurmes nöthige Säure aufzusammeln; diese muß besonders stark und gut abgekühlt sein; sie wird durch das Druckventil *r* (S. 373), den Druckkessel M_1 (S. 371) und das Druckrohr *w* auf die nöthige Höhe gehoben und fließt in die Cisterne *z* auf der Decke des Thurmes *H*. Die zum Verkauf oder zum Verbrauch bestimmte concentrirte Säure dagegen wird nach dem Reservoir N_{II} gelassen; sie braucht häufig weder so stark noch (zum Verbrauch) abgekühlt zu sein, und kann in N_{II} noch durch Kammersäure verdünnt werden, welche durch das Rohr *v* aus der ersten Kammer kommt. Für gewöhnlich geht letztere aber nach dem Reservoir N_{III}, aus welchem sie durch das Ventil r_1, den Druckkessel *M* und das Rohr *x* auf die Höhe des Glover-Thurmes gehoben wird, um in einer der Reservoire y_1 oder y_{11} aufbewahrt zu werden; das andere der letzteren nimmt Nitrose aus N_{IV} auf, welche durch dieselben Druckapparate dahin befördert wird. Das von der Luftpumpe *L* kommende Rohr *q* führt gepreßte Luft abwechselnd in die beiden Druckkessel, von denen je einer arbeitet, während der andere gefüllt wird. Die gezeichnete Einrichtung, mit zwei Druckkesseln, vier Reservoiren von 3 × 3 m Grundfläche (und 2 m Tiefe) und einem Röhrenkühler von gezeichneter Größe reicht übrigens für ein zweites Kammersystem aus, und ist letzteres auf derselben Seite symmetrisch anschließend gedacht, so daß sein Gay-Lussacthurm und Glover-Thurm in einer Linie mit *H* und *D* liegen und von

derselben Plattform aus bedient werden können. Auch die Dampfkessel reichen dann noch für beide Systeme aus, wenn sie die gehörige Größe haben. In den großen Fabriken hat man gern die Kammern aller Systeme in unmittelbarer Verbindung mit einander, ohne Lücke; dies wird man sehr leicht erreichen, wenn man die Apparate *L, M, N* und *O* unter eine der Kammern legt, was immer angehen wird, da sie keine bedeutende Höhe haben; dann müssen freilich auch die Dampfkessel *I* und *K* entweder unter die Kammern kommen, oder etwas weiter heraus verlegt werden. Im gezeichneten Falle ist es so gedacht, daß ein Arbeiter die Heizung des Dampfkessels, die Wartung der Pumpe *L* und die Beaufsichtigung aller Druckapparate hat, was ganz gut angeht, zumal wenn die Kessel von der der Pumpe *L* zunächst liegenden Seite aus bedient werden. Will man auch die Pyritöfen *AB* alle in einer Reihe haben, so kann man sie z. B. auf die den Kammern abgewendete Seite der Thürme hin verlegen; dann würde ihr Gas bei α in den Glover-Thurm eintreten und bei β austreten, was eine sehr einfache Gasleitung ergiebt. Dies wird sich beinahe von selbst machen, wenn, wie es oben schon als nöthig erwähnt ist, die Pyritöfen um 2 m weiter von den Kammern abgerückt werden, um mehr Arbeitsraum für sie zu bekommen.

Fünfzehntes Capitel.

Betriebsresultate der Schwefelsäurefabrikation.

Es kommen für die Betriebsresultate der Schwefelsäurefabrikation folgende Factoren in Anschlag:

die Kosten des Rohmateriales (Schwefel oder Pyrit),
der Verbrauch von Salpeter,
derjenige von Kohlen,
der Arbeitslohn,
die Abnutzung der Apparate,
Capitalzinsen, Generalkosten ꝛc.,
das Ausbringen an Schwefelsäure.

Das letztere ist der entscheidendste Factor, denn die übrigen (mit Ausnahme des Salpeterverbrauches) hängen nur zum geringen Grade von der Sorgfalt des Fabrikanten, der Zweckmäßigkeit der Einrichtung ꝛc. ab. Es sei daher zunächst der Salpeterverbrauch und das Ausbringen besprochen. Es muß freilich von vornherein darauf hingewiesen werden, daß die Vergleichung der Angaben aus verschiedenen Quellen ganz ungemein dadurch erschwert wird, daß ganz ver-

schiedene Grundlagen der Berechnung angenommen werden. Die Einen rechnen sämmtlichen in der Beschickung enthaltenen Schwefel, die Anderen nur denjenigen Antheil, welcher wirklich verbrannt ist, indem der in den Rückständen enthaltene Schwefel nicht berücksichtigt wird. Diese Art der Berechnung ist zwar in der Theorie viel rationeller, in der Praxis aber weniger brauchbar als die erstere; man weiß nämlich doch ganz genau, wie viel Pyrit und wie viel Schwefel darin man in die Oefen einbringt, aber da der Gehalt der Rückstände an Schwefel wechselt, so weiß man nicht genau, wie viel verbrannt ist. Ferner handelt es sich doch nicht allein darum, wie der Kammerproceß selbst, sondern auch darum, wie der Röstproceß geführt worden ist, von welchem der größere oder geringere Gehalt an Schwefel in den Abbränden abhängig ist. Wir werden also im Folgenden alle Angaben, soweit es aus den Quellen ersichtlich ist, auf den in der Beschickung enthaltenen Schwefel zurückführen. Der Natronsalpeterverbrauch wird dann entweder in Procenten von reinem $NaNO_3$, oder in Procenten von käuflichem Natronsalpeter angegeben, und bei dem letzteren entweder 95-, 96- oder 97procentige Waare zu Grunde gelegt; auch hier also wieder eine, freilich nicht so bedeutende, Quelle von Unsicherheit und Abweichungen. Einem Theile Natronsalpeter entsprechen immer 63,53 Theile N_2O_5 oder 74,12 Theile NO_3H oder 134,76 Theile Salpetersäure von 37° B. (bei 15° gemessen).

Am schlimmsten steht es mit der Berechnung der producirten Schwefelsäure. Nicht nur wird dieselbe einmal auf 50grädige, ein anderesmal auf 60grädige, ein drittesmal auf käufliche 66grädige, ein viertesmal auf wirkliches Monohydrat berechnet, sondern die Berechnung geschieht nach höchst abweichenden, oft ganz falschen Tabellen (s. oben S. 25) und oft wird gar nicht angegeben, ob unter 66grädiger Säure solche von 93 bis 94 Proc., oder „wirkliche 66° Säure“ von 96 bis 98 Proc., oder wirkliches Hydrat SO_4H_2 verstanden sei. Im Folgenden soll, soweit es möglich ist den Quellen zu folgen, alles auf die einzig rationelle Grundlage, nämlich auf Monohydrat (SO_4H_2) bezogen werden. Sehr häufig berechnen solche Fabriken, welche gar keine Schwefelsäure verkaufen, und alle solche zur Sulfatfabrikation verwenden, ihr Ausbringen nur indirekt nach der Quantität des damit zersetzten Kochsalzes, nach mehr oder weniger willkürlichen festen Annahmen über die pro Einheit des Salzes verbrauchte Menge von Schwefelsäure. Als solche Einheit wird z. B. in einigen der größten englischen Fabriken, welche mit Sulfatflammöfen arbeiten, 81,33 Thle. SO_4H_2 auf 100 Kochsalz angenommen. Nun braucht man aber z. B. bei Muffelöfen entschieden weniger Schwefelsäure als bei Flammöfen, und doch nimmt eine große Fabrik im Elsaß bei Muffelöfen nur 74 Proc. 66grädige Säure auf das Sulfat = 85,8 Proc. 66° Säure oder 80,8 Proc. wirkliches SO_4H_2 auf das Kochsalz an, was obiger Zahl fast gleich kommt. Hierdurch kommt wieder Unsicherheit in die Berechnung. Consequentermaßen ist man denn neuerdings in den englischen Fabriken dazu übergegangen, die Schwefelsäure ganz zu überspringen und das Ausbringen von Sulfat auf den verbrannten Pyrit, resp. den darin enthaltenen Schwefel, als allein maßgebend anzusehen.

Oft wird auch nicht erwähnt, ob der zur Zersetzung des Natronsalpeters angewendete Antheil von Schwefelsäure, welcher die Fabrik in Gestalt von saurem Natriumsulfat verläßt, mit eingerechnet worden sei; wo es möglich war, es zu verfolgen, ist im Folgenden dieser Antheil mit berechnet worden.

Selbstverständlich ist in dem Folgenden nicht alles enthalten, was sich in der Literatur an Angaben der betreffenden Art zerstreut findet; doch genügt jedenfalls das Mitgetheilte, um ein Urtheil über die Sachlage zu gewinnen.

I. Verbrauch von Natronsalpeter.

1. Bei Anwendung von Rohschwefel.

a. Ohne Wiedergewinnung der salpetrigen Gase.

Auf 100 Theile beschickten Schwefels:

6 bis 9 Theile nach Knapp (Chem. Technol. 1866, I, II, 298). Mindestens 6, bisweilen 7,5 Thle. nach Schwarzenberg (S. 400). 6 bis 8 Thle. nach Payen (1877, I, 322). 7 bis 8 Thle. nach Scheurer-Kestner (Wurtz Diction. de Chim. III, 158). 8 bis 9 Thle. nach Richardson und Watts (Chem. Technol. III, 318). 10 Thle. nach Wright (Chem. News. XVI, 93).

b. Mit Wiedergewinnung der salpetrigen Gase.

4 bis 5 Thle. nach Knapp (a. a. O.). 3 Thle. nach Schwarzenberg (S. 401). 5 Thle. nach Payen (S. 322). 3 bis 4 Thle. nach Scheurer-Kestner (a. a. O.).

2. Bei Anwendung von Pyrit.

a. Ohne Wiedergewinnung der salpetrigen Gase.

In den Okerhütten 1857: 14,4 Thle. auf 300 concentrirte Säure (nach Knapp S. 344). In den Okerhütten 1859 bis 1863 13,4 Thle. auf 300 concentrirte Säure (nach Muspratt-Stohmann 3. Aufl. VI, 298). Nach Schwarzenberg (S. 432) 10 Thle. auf 100 Schwefel im Pyrit. Nach Payen (S. 322) 9 bis 11 Thle. Nach Scheurer-Kestner (a. a. O.) 12 bis 14 Thle. Nach Wright (s. o.) in verschiedenen Fabriken bei Pyrit von 45 bis 50 Proc.: 8,5 Thle.; bei solchem von 30 bis 45 Proc.: 10 bis 12 Thle.; bei 35 Proc.: 12,5 Thle.; bei einem nicht gut reparirten Systeme im ersten Jahre 9,31, im zweiten 9,84, im dritten 10,02 Thle. Nach Gossage (bei Richard-

son und Watts, S. 317) 13,3 Thle. für 30procentigen isländischen Kies. Nach eigenen Erfahrungen des Verfassers 10,8 Thle.; nach denen von Nachbarfabriken 10,5 bei Schliech, 9,4 bei Stufferz, alle drei für 40 bis 50procentigen Kies geltend. Nach Privatnachrichten in französischen Fabriken pro 100 kg 50grädiger Säure 1,5 bis 1,97 kg guter Natronsalpeter, oder auf den angewendeten Pyrit (52,12 kg von 44,44 Proc. Schwefelgehalt), 2,9 bis 3,8 kg oder auf den darin enthaltenen Schwefel 6,5 bis 8,5 kg. (Diese Zahlen scheinen viel zu günstig zu sein, namentlich im Vergleich zu den aus derselben Quelle stammenden Zahlen für Fabriken, welche mit Gay-Lussac arbeiten).

b. Mit Wiedergewinnung der salpetrigen Gase.

Nach Schwarzenberg (S. 432) 5 Thle. Nach Payen (S. 322) 7 Thle. Nach Scheurer-Kestner 7 bis 8 Thle.; bei höheren Thürmen weniger (a. a. O.). Nach Glover (mit Anwendung seines Thurmes) 3,8 Thle. Nach eigenen Erfahrungen des Verfassers bei nicht ganz zureichendem Absorptionsraume 3,5 bis 4,5 Theile; bei Betriebsstörungen, schlechtem Zustande der Kammern etc. bis 6, selbst 7 Theile. Nach dem von ihm eingesehenen Fabrikationsbuche einer der größten und besten Schwefelsäurefabrikanten (im Jahre 1875) 3,57 Thle. (mit Gay-Lussac und Glover). Nach K. Walter (früher in Ruysbroek bei Brüssel) 0,7 Thle. für 100 Thle. 66° Säure = 2,04 Thle. auf 100 Schwefel in 44procentigem Pyrit. In den Okerhütten nach Bräuning 1877 bei schwefelreicheren Erzen 3,75 bis 4,5 Thle., bei bleiischen und melirten Erzen 4,5 bis 6 Thle. auf 100 Schwefel. Nach Privatnachrichten aus französischen Fabriken pro 100 kg 50grädiger Säure 0,9 bis 1,24 kg, pro 100 kg Pyrit 1,73 bis 2,38 kg, pro 100 kg chargirtem Schwefel 3,85 bis 5,37 kg Salpeter. Nach selbst gesammelten Notizen von 1878 in deutschen Fabriken mit Glover-Thurm, auf 100 Schwefel 2,3 bis 3,1 Salpeter, ohne Glover-Thurm 3,5 bis 4 Salpeter; in englischen Fabriken, sämmtlich mit Glover-Thurm (es wurden nur die besten besucht; in Lancashire braucht man häufig 5 Proc., wie aus Hurter's u. A. Publicationen hervorgeht) fast genau 3 Proc., bei Anwendung von extra großem Absorptionsraum (s. S. 356) 2,2 Proc.; in französischen Fabriken mit Glover-Thurm 2,7 Proc., ohne Glover-Thurm 4,2 bis 4,7 Proc. des chargirten Schwefels.

Im Winter wird immer etwas weniger Salpeter als im Sommer gebraucht. Ein irgend erheblicher Unterschied für Anwendung von Salpetersäure oder von Salpeter kann nicht constatirt werden; eher scheint der Vortheil auf Seiten des Salpeters zu liegen, wenn man nicht die Salpetersäure als solche, sondern den zu ihrer Fabrikation angewendeten Salpeter zur Vergleichung heranzieht.

Eine ganze Reihe von Angaben finden sich in dem Aufsatze von Hjelt (Dingl. Journ. CCXXVI, 174), welcher auf einen wesentlichen, bis dahin übersehenen Umstand aufmerksam macht, aus dem sich die Verschiedenheit in dem Salpeterverbrauch sonst gleich geleiteter Werke (wenigstens theilweise) erklären läßt. Das Arsen ist nämlich nach ihm in der Kammerschwefelsäure meist als As_2O_3 enthalten (s. oben S. 431), wird aber bei dem Durchgange durch den

Gay-Lussacthurm zum Theil zu As_2O_5 oxydirt, so daß er in einem Beispiele in der Säure vom Glover-Thurm nur 0,041, in derjenigen vom Gay-Lussacthurm aber 0,132 Proc. Arsen als As_2O_5 vorfand. Da nun diese Oxydation auf Kosten der salpetrigen Säure stattfindet, so muß, nach der Formel $As_2O_3 + 2 N_2O_3 = As_2O_5 + 4 NO$, in jenem Falle ein Quantum von 0,096 N_2O_3, entsprechend 0,159 NO_3H oder 0,360 Salpetersäure von 36° B. für jede 100 reines Schwefelsäurehydrat, welches den Thurm passirt, aufgewendet worden sein. Nun passirt etwa die Hälfte der sämmtlichen producirten Schwefelsäure den Thurm zur Absorption der nitrosen Gase; folglich beträgt der durch den Arsengehalt verursachte Salpetersäureverlust 0,18 Proc. von der producirten reinen Schwefelsäure. Dieses Quantum ist nicht ganz zu vernachlässigen, da der ganze Salpetersäureverbrauch bei diesem Betriebe nur 1,62 Proc. der producirten Schwefelsäure beträgt. (Dies entspricht 3,6 Thle. Natronsalpeter auf 100 Thle. verbrannten Schwefels). Hjelt schließt hieraus, daß der Salpeterverbrauch bei der Schwefelsäurefabrikation zum Theile abhängig ist von dem Arsengehalt der Säure, resp. der als Rohmaterial angewendeten Kiese. Zur Unterstützung seiner Ansicht macht er folgende Angaben über den Verbrauch an Salpetersäure (von 36° B.) auf 100 Thle. producirte reine Schwefelsäure von verschiedenen Fabriken:

Dieselbe Fabrik, wie vorhin, verbrauchte bei Anwendung von westphälischen Kiesen mit 0,30 Proc. As, welche eine Schwefelsäure von 0,014 Proc. As lieferten, nur 1,32 Proc. Salpetersäure gegen 1,62 Proc. mit spanischen Kiesen von 0,91 Proc. As. In Freiberg verbraucht man, bei einem Arsengehalt der rohen Säure von 0,05 bis 0,30 Proc., 1,7 Proc. Salpetersäure. In Grevenbrück mit westphälischen Kiesen 1,10 Proc., in der Rhenania zu Stolberg 1,0 Proc. mit eben solchen Kiesen, in der Fabrik zu Beuel bei Bonn mit 1 bis 1,5 Proc. As haltigen Kiesen 1,5 bis 2,0 Proc. Salpetersäure. Hjelt's eigene Zusammenstellung zeigt übrigens, daß die Unterschiede in dem Salpetersäureverbrauch verschiedener Fabriken selbst bei Rohmaterial von gleichem Arsengehalt ein Mehrfaches von dem Totalverlust an Salpetersäure betragen, welchen das Arsen möglicherweise veranlassen kann, daß also nicht so viel, wie er meint, hierauf ankommt, um die Concurrenzfähigkeit verschiedener Kiese zu vergleichen; der nach seinen eigenen Angaben zu erwartende Mehrverbrauch an Salpeter für ein Maximum von Arsen beläuft sich doch nur auf 0,18 Proc. 36° Säure oder 0,12 Proc. Salpeter auf 100 producirte Schwefelsäure, also auf 100 kg derselben höchstens 0,03 Mark, was anderen Verlustquellen gegenüber sehr zurücktritt.

Davis (Chem. News XXXVII, 155) kommt freilich zu einem anderen Resultate, nämlich daß bei weitem der größte Theil alles überhaupt in der Schwefelsäurefabrikation verlorenen Salpeters darauf verwendet werde, die arsenige Säure der Absorptionssäure in Arsensäure zu verwandeln, und daß man diesen Verlust als Stickoxyd in den fortgehenden Gasen direkt nachweisen könne. Er will auf diese Weise 82 bis 87 Proc. des Salpeterverlustes (in einer sehr schlecht gehenden Fabrik mit alten Kammern nur 41 Proc.) direkt auf den Arsengehalt der Kiese zurückführen; mit Hinzurechnung der in der Glover-Thurm- oder abgelassenen Kammersäure noch verbleibenden Stickstoffoxyde könne er den ganzen Salpeterverlust bis auf wenige Procente nachrechnen, so daß man auf irgend

welche andere Verlustquellen praktisch gar keine Rücksicht zu nehmen brauche. Man kann aber die Resultate von Davis nicht als maßgebend annehmen; einmal nimmt er ohne weiteres an, daß sämmtliche arsenige Säure der Absorptionssäure sich im Gay-Lussacthurm in Arsensäure verwandelt, was nach den oben citirten Versuchen von Hjelt und nach eigenen Analysen des Verfassers durchaus nicht der Fall ist; zweitens beruhen seine Berechnungen auf anemometrischen Messungen, deren Unzuverlässigkeit ja allbekannt ist, und auf Rückschlüssen von wenigen Versuchen auf die ganze Wochenarbeit; drittens beweist er zu viel, indem man dann nicht versteht, woher der Verlust bei Anwendung von Rohschwefel stammt, wo ja Arsen abwesend ist. Diese Frage kann also noch nicht als erledigt betrachtet werden. Nach Davis wäre die unterste Grenze des Salpeterverlustes bei Anwendung spanischer Kiese von gewöhnlichem Arsengehalt 1,03 Proc., unter welchen man nicht herabkommen kann, wenn man nicht arsenfreie Säure zur Speisung des Gay-Lussacthurmes verwendet. Eine der von Davis angeführten Fabriken hatte übrigens einen Gesammtverlust an Salpeter im dreimonatlichen Durchschnitte von 1,26 Proc. des Pyrits oder 2,72 Proc. des darin enthaltenen Schwefels (mit Glover-Thürmen). Davis hat später (Chem. News XXXVII, 195) seine Schlüsse nicht mehr mit Bestimmtheit aufrecht erhalten.

II. Ausbringen an Schwefelsäure (SO_4H_2).

(Theorie = 306,25 Theile auf 100 Schwefel.)

1. Aus Rohschwefel.

Nach Knapp (S. 343) zwischen 290 bis 300, im Mittel 296 Theile; 300 nicht selten, 290 schon ungünstig, die Zahlen beziehen sich nur auf den verbrannten Schwefel, sowie auch jedenfalls die folgenden.

Nach Schwarzenberg (S. 402) 297 Thle. SO_4H_2 = 319,35 Thle. Säure von 66° B. oder 93 Proc. SO_4H_2.

Nach Payen (1877 I, S. 321) „gewöhnlich 296 bis 300 Thle.; man hat selbst die theoretische Quantität erhalten“ (??!). Nach Scheurer-Kestner (a. a. O.) 290 bis 300 Thle.

2. Aus Pyrit.

In den Okerhütten 1857 auf 1,89 Ctr. Erz 1 Ctr. Säure von 66° (Knapp, S. 344); 1859 bis 1863 1,729 Ctr. Erz auf 1 Ctr. Säure von 66° (Muspratt-Stohmann VI, 298; genauere Tabellen auch daselbst, S. 273). 1877 wurde nach Bräuning aus 100 Schwefelkies 160 Thle. Kammersäure von 50° B. erhalten; aus 100 schwefelreichen Kupfererzen 140 bis 150 Thle., aus 100 melirten Erzen 90, aus 100 Bleierzen 70 Thle. Kammersäure. Der Schwefelrückhalt beträgt bei den (stets etwas bleiglanzhaltigen) Kiesen 6 Proc., bei den übrigen Erzen 10 bis 12 Proc.

In vier belgischen Fabriken 1854 (officieller Bericht) auf 100 beschickten Schwefel im Pyrit: 242, 237, 259 und 238 Thle. SO_4H_2. Dagegen waren dieselben Fabriken durch verbesserte Einrichtungen im Jahre 1874 dahin gekommen (nach Chandelon, in Wagner's Jahresber. f. 1874, 274) folgende Ergebnisse zu erzielen: 87,81 — 92,17 — 85,50 — 89,30 Proc. der theoretischen Quantität oder 268,8 — 282,4 — 261,8 — 273,5 Säure SO_4H_2 auf 100 S.

Nach Schwarzenberg (S. 433) in den besten französischen Fabriken auf 100 Schwefel in der Beschickung 259,7 Thle., auf 100 wirklich verbrannten Schwefel 283,43 Thle. SO_4H_2. Genau dieselbe Angabe findet sich bei Payen S. 322, mit dem Bemerken, daß man für gewöhnlich auf 100 kg 46procentigen Pyrit 110 bis 115 Säure erhalte (= 239,1 bis 250 Thle. SO_4H_2 auf den Schwefel). Nach Scheurer-Kestner (a. a. O.) solle man aus dem wirklich verbrannten Schwefel des Pyrits dieselbe Ausbeute wie bei Rohschwefel erlangen, also 290 bis 300 Thle. (?). Nach Wright erhält man aus reichem spanischem Kiese 82 bis 84 Thle. des Schwefels als Säure; von dem Verlust von 16 bis 18 Proc. kommen 4 bis 5 Proc. auf den Schwefel in den Abbränden, 12 bis 13 Proc. auf sonstige Verluste. Dies entspricht einem Ausbringen von 251 bis 257,25 SO_4H_2 auf 100 Schwefel in der Beschickung (augenscheinlich mit einem ungenügenden Kammersysteme). Ein ungenannter Chemiker in den Chem. News XIV, 22 giebt das Ausbringen aus 30procentigem irländischem Kies auf 82 bis 81,1 Proc. des theoretischen an (incl. Verlust in den Abbränden).

Nach Ermittelungen des Verfassers theils aus eigener Erfahrung, theils aus den von ihm eingesehenen Fabrikationsbüchern großer englischer Fabriken (wobei jedoch die Menge der Schwefelsäure fast immer nur nach der des damit zersetzten Kochsalzes berechnet war, vgl. oben): a) 238,5 SO_4H_2 auf den Beschickungsschwefel bei Anwendung von 40procentigem Pyritschliech in Muffelöfen. b) 240,0 mit 42procentigem Stuffkies, beides ohne Gay-Lussacthurm. c) 263,2 (eigene Erfahrung mit Gay-Lussacthurm, aber bei großen Betriebsstörungen.) d) 272 bis 275 (eigene längere Erfahrung mit einem Glover- und einem nicht ganz zureichenden Gay-Lussacthurm). e) 276,4 (Durchschnittsertrag einer der größten und besten nordenglischen Fabriken, welche mit Gay-Lussac- und Glover-Thurm arbeitet und 301,55 Ertrag auf den wirklich verbrannten Schwefel rechnet). f) Nach Privatmittheilungen (1878) aus verschiedenen der besten deutschen und französischen Fabriken, welche, auf gleiche Größen reducirt, merkwürdig übereinstimmen: 270 bis 272 SO_4H_2 auf den Beschickungsschwefel. Namentlich in wärmeren Himmelsstrichen ist das Ausbringen, auch bei zureichendem Kammerraume, im Sommer stets etwas geringer (circa 3 Proc.) als im Winter.

Die Verluste beim Schwefelsäurebetriebe. Die Ursachen des Verlustes an Salpeterverbindungen sind früher (S. 423) ausführlich besprochen worden. Es sind:

1. Verlust an in die äußere Luft geführten Salpetergasen.
2. Die in der Kammersäure enthaltenen Stickstoffverbindungen.
3. Die zu Stickoxydul oder Stickstoff reducirten Salpetergase.

Der Verlust an Schwefelsäure selbst, welcher auch in den besten Fabriken mindestens 12 Proc. des in Arbeit genommenen Schwefels beträgt, rührt von folgenden Ursachen her:

1. Unvollkommene Verbrennung des Schwefels (Verlust in den Abbränden). Dieser ist früher ebenfalls besprochen worden (S. 154). Bei Rohschwefel ist dieser Verlust höchst unbedeutend, bei Pyrit ist er um so größer, je ärmer die Erze sind, und er schwankt auch ganz enorm nach der Construction der Oefen und der Sorgfalt, mit der sie betrieben werden, von 1 bis 10 Proc. und mehr Schwefel auf 100 Pyrit, oder 2 bis 30 Proc. des Gesammtschwefels. Ein Theil des Schwefels wird übrigens auch oft als solcher sublimirt, findet sich in den Röhren und in der Schwefelsäure selbst und ist factisch immer als Verlust zu betrachten.

2. Verluste an schwefliger Säure durch Undichtheiten der Brenner, Röhren, Kammern ꝛc. Durch schlechten Zug kann viel Verlust entstehen, indem die Thüren der Kiesöfen, Salpeteröfen ꝛc. fortwährend ausblasen. Schlechte Verbindungen von Röhren ꝛc., namentlich aber zu weit getriebene Abnutzung der Kammern führen zu großen Verlusten. Der Verfasser hat Kammern gesehen, welche ihm nach ihrem endlichen Stillstand im Innern das Bild des gestirnten Himmels darboten, durch die unzähligen kleinen Löcher in ihrer Decke, und Wright (Chem. News XVI, 93) hat unabhängig davon genau denselben Vergleich gemacht. Viele Fabrikanten haben keinen Begriff von den großen Verlusten, welche sie auf diesem Wege erleiden, indem sie aus höchst übel angebrachter Sparsamkeit eine Kammer zu lange gehen lassen und nur durch Flicken nachzuhelfen suchen. Wright fand bei einem Kammersysteme, welches drei Jahre lang ohne viel Reparaturen gehen mußte:

	Salpeter für 100 Thle. verbrannten Schwefel	cbm Kammerraum pro kg Schwefel tägl.	Factisches Ausbringen (Theorie = 100)
Erstes Jahr . . .	9,31	1,150	81,5
Zweites Jahr . . .	9,84	1,073	75,4
Drittes Jahr . . .	10,02	1,017	68,4

3. Verluste an SO_2 durch unvollkommene Umwandlung in Schwefelsäure. Ein sehr kleiner Theil dieser SO_2 kann in der Kammersäure aufgelöst bleiben, wenn keine Stickstoffsäuren im Ueberschuß sind; der größte Theil nicht in Schwefelsäure umgewandelter schwefliger Säure entweicht aus dem Kamin in die äußere Luft. Der Grund davon kann liegen in unregelmäßiger Fabrikation überhaupt; in Mangel an Salpeter; in unzureichendem Kammerraum; in unzureichendem Zug ꝛc., wie es früher ausführlich erörtert worden ist. Bei Nichtvorhandensein eines Salpetergasaufhalters sind die Verluste aus dieser Quelle fast immer viel größer, als wenn ein solcher vorhanden ist, aus früher gegebenen Gründen. Die sehr abweichenden Angaben über das Ausbringen an Schwefelsäure erklären sich zum großen Theile allein hieraus.

Mactear (Chem. News XXXVI, 49) hat behauptet, daß ein rationeller Kammerbetrieb sich gar nicht ohne die continuirliche, von ihm eingeführte Con-

trole der Verluste von schwefliger Säure ermöglichen lasse; der Verfasser dieses hat in Dingler's Journ. CCXXVI, 167 den Ungrund von Mactear's Behauptungen erwiesen. So viel ist sicher, daß man in den auf diesem Wege controlirten Fabriken kein besseres Ausbringen an Sulfat erzielt, als in anderen, sonst gut geleiteten; zwar behaupten manche, sie hätten dadurch die Verluste sehr verringert, aber das Endresultat spricht dagegen.

Der Kohlenverbrauch für Kammerdampf allein beträgt 16,3 kg auf 100 kg SO_4H_2 im Durchschnitt von 8 französischen Fabriken, welche ohne Gloverthurm arbeiten; in einer englischen Fabrik mit Gloverthurm, aber inclusive des Dampfes für die Luftpumpe, also einschließlich der Concentration bis 60 bis 62° B., betrug das Jahresmittel 17,5 kg auf 100 kg SO_4H_2.

Calculation für den Schwefelsäurebetrieb.

1. Aus Schwefel.

Zu Marseille 1867 (nach Kerl-Stohmann, VI, 190):

1000 kg Schwefel	170,00 Francs
75 „ Natronsalpeter à 40 Francs .	30,00 „
100 „ Steinkohle	2,50 „
Arbeitslöhne	4,00 „
Generalkosten	6,50 „
	213,00 Francs
Ausbringen 4000 kg Säure von 53° B., welche also etwa kosten 5,32 Francs die 100 kg = ...	212,80 Francs.

2. Aus Pyriten.

In Belgien 1867 nach Lacroix (Muspratt-Stohmann 189):

1000 kg Pyrit von 35 Proc. Schwefel	35,00 Francs
42 „ Natronsalpeter à 38 Francs pro 100 kg	15,96 „
150 „ Kohlen à 12 Francs pro 1000 kg . .	1,80 „
Arbeitslöhne	3,00 „
Generalkosten, Reparaturen ꝛc.	3,00 „
	58,76 Francs
Ausbringen 1365 kg Säure von 53° B.; kosten also 4,30 Francs die 100 kg	58,69 Francs.

In Frankreich 1876 nach Favre (Monit. Scient. 1876, 273):

640 kg Pyrit von 35 bis 40 Proc. à 30 Francs	19,20 Francs
18 „ Natronsalpeter à 38 Francs	6,84 „
30 „ Schwefelsäure von 60° zur Zersetzung des Nitrats à 30 Francs die 1000 kg	1,20 „
80 kg Kohlen à 30 Francs die 1000 kg	2,40 „
Brechen des Kieses und andere Handarbeit	3,26 „
Reparaturen und Generalkosten	5,00 „
	37,90 Francs.
Davon geht ab für 20 kg saures Natriumsulfat zu 5 Francs die 100 kg	1,00 „
Kosten von 1000 kg Säure von 50° B. =	36,90 Francs.

(Die Grädigkeit ist nach Vauquelin und D'Arcet berechnet, und entspricht 66 bis 66,45 Proc. SO_4H_2.)

In England (nach des Verfassers eigener Publikation, Dingl. Journ. CCXIV, 472) Kosten per Ton (1016 kg) von Schwefelsäurehydrat (SO_4H_2).

a) Aus 40procentigem belgischem Pyritschliech im Muffelofen:

1,048 Pyrit à 18 Sh. 8 D.		17 Sh.	5,600 D.
0,044 Natronsalpeter à 15 Sh. der Centner		6 „	7,200 „
0,557 Kohlen à 4 Sh. 6 D.		2 „	6,079 „
Diverse Utensilien, Reparaturmaterialien		3 „	5,586 „
Löhne, a) reguläre		6 „	2,186 „
b) außerordentliche (Reparaturen 2c.)		1 „	7,044 „
	1 Pfdstrl.	17 Sh.	9,695 D.
Davon ab Werth des Natriumbisulfats	— „	1 „	1,200 „
	1 Pfdstrl.	16 Sh.	8,495 D.

= 3,67 Mark für 100 kg SO_4H_2.

b) Aus norwegischem und westphälischem Stückkies (ohne Gay-Lussac-Apparat):

0,9795 Tonnen Pyrit (enth. 0,4165 Tonnen Schwefel) à 1 Pfdstrl. 3 Sh. $6^1/_2$ D.	1 Pfdstrl.	3 Sh.	— D.
0,0393 Tonnen Salpeter à 16 Pfdstrl.	— „	12 „	7 „
0,1250 „ Kohlen à 4 Sh.	— „	— „	6 „
Löhne	— „	7 „	5 „
Materialien, Reparaturen 2c.	— „	2 „	— „
	2 Pfdstrl.	5 Sh.	6 D.
Abzüglich Werth des $NaHSO_4$	— „	1 „	6 „
	2 Pfdstrl.	4 Sh.	— D.

= 4,4 Mark für 100 kg SO_4H_2.

c) Aus kupferhaltigem norwegischem Pyrit (mit Gay-Lussac- und Glover-Thurm), Calculation 1873:

0,838 Ton Pyrit (mit 0,380 Ton Schwefel) à 1 Pfdstrl. 5 Sh. 6 D.	1 Pfdstrl.	1 Sh.	4,428 D.
0,0172 Ton Natronsalpeter à 12 Pfdstrl. . . .	— "	4 "	1,536 "
0,171 Ton Kohlen à 10 Sh.	— "	1 "	8,520 "
Arbeitslohn für den Betrieb selbst	— "	6 "	9,520 "
Reparaturen (Lohn und Materialien)	— "	— "	10,464 "
Erneuerung der Kammern (repartirt) . . .	— "	1 "	—
	1 Pfdstrl.	15 Sh.	10,468 D.

oder 3,602 Mark die 100 kg SO_4H_2.

Anmerkung: Die Kohlen waren exclusive der zum Heben der Säure gebrauchten, welche aus einem anderen (Hochdruck-)Kesselsystem entnommen wurden, während für den Kammerdampf ein besonderer Niederdruckkessel vorhanden war.

d) Aus kupferhaltigem spanischem Kies 1876:

0,758 Pyrit (mit 0,364 Schwefel) à 19 Sh.		14 Sh.	4,80 D.
0,0145 Salpeter à 11 Pfdstrl.		3 "	2,28 "
0,250 Kohlen à 4 Sh.		1 "	0,00 "
Arbeitslohn für den Betrieb		3 "	6,00 "
Reparaturen		0 "	6,00 "
Erneuerung der Kammern (repartirt)		1 "	0,00 "
	1 Pfdstrl.	3 Sh.	7,08 D.

oder 2,374 Mark die 100 kg SO_4H_2.

Die Säure wird in allen obigen Fällen als 59 bis 60° Säure gewonnen; die Concentrationskosten finden sich im Capitel 13 besonders berechnet.

Sechszehntes Capitel.

Nebenprodukte der Schwefelsäurefabrikation.

Das wichtigste dieser ist, im Falle kupferhaltige Pyrite verarbeitet werden, eben das Kupfer selbst, zugleich mit dem dabei in hinreichend reiner Form ge-

wonnenen Eisenoxyd, in manchen Fällen auch Silber; darüber wird später ausführlich gehandelt werden. Bei nicht kupferhaltigen Pyriten wird dagegen nur ausnahmsweise das Eisen und das Zink derselben gewonnen. Es ist natürlich hier nur die Rede von solchen Metallen, deren Gewinnung nicht Hauptzweck des ganzen Processes ist.

Außerdem kann man als Nebenprodukte der Schwefelsäurefabrikation anführen: Thallium, Selen.

Die Abbrände von nicht kupfrigem Kies (vgl. über Zusammensetzung derselben oben S. 155 f.) werden häufig zum Aufschütten von Wegen gebraucht, und geben recht feste, trockene und gleichmäßige Wege, welche freilich sich bald zu Staub zerfahren und dann bei nassem Wetter sehr kothig sind. Außerdem wird durch den Regen aus ihnen Eisen- und Zinksulfat ausgelaugt und kann in benachbarte Brunnen gelangen (Sarrazin, Archiv der Pharmacie CCIX, 418).

Zur Absorption von Schwefelwasserstoff sind diese Abbrände oft in Vorschlag gebracht worden, und sollen (nach der Zeitschr. f. d. chem. Großgewerbe I, 70) als Reinigungsmasse für Leuchtgas und zur Desinfection von Abtrittsgruben wirklich einige Verwendung gefunden haben. In ausgedehntem Maßstabe wird dies schwerlich der Fall sein, da diese Abbrände lange nicht so energisch absorbirend auf H_2S wirken, wie gefälltes Eisenhydroxyd oder Raseneisenstein, und die Reinigungsapparate daher enorm groß gemacht werden müßten. Eher scheint noch dauernden Erfolg zu versprechen die a. a. O. erwähnte Verwendung bei der Fabrikation von Eisenvitriol, zur Neutralisation der bei der Oxydation bituminöser Schiefer der Braunkohlenformation entstandenen Schwefelsäure, wozu man bisher Eisen benutzte.

Eisen. Es ist nicht unmöglich, aus den Röstrückständen des Schwefelkieses brauchbares Eisen zu gewinnen, jedoch verursachte dies früher solche Kosten, daß bisher eine Anwendung davon im Großen an den meisten Orten unterblieben ist. Auf der Wiener Ausstellung war von der Fabrik zu Chauny Eisen aus nichtkupfrigen Pyritrückständen ausgestellt, dessen vollständige Entschwefelung durch wiederholte Röstung in dünnen Schichten im Perret'schen Ofen erzielt worden war. Zu diesem Zwecke wird abwechselnd je eine Platte mit Abbränden und eine andere mit frischem Feinkies beschickt; die bei der Verbrennung des Feinkieses sich entwickelnden heißen Gase bestreichen dann die mit den Abbränden bedeckten Platten und bewirken eine Nachröstung (Hofmann's amtl. Bericht 1875 I, 164).

Dieser Gegenstand ist auch von Richters ausführlich untersucht worden (Dingl. Journ. CXCIX, 292; Wagner's Jahresber. f. 1871, 21), indem er die Anwendung der Pyritabbrände in einem Kokeshohofen durch die Analyse aller in Frage kommenden Produkte verfolgte. Wenn der Beschickung auf 38 gerösteten Magneteisenstein und $1\frac{1}{2}$ Blackband noch 25,5 Kiesabbrände von der auf S. 156 gegebenen Zusammensetzung, also mit 4,35 Proc. SO_3 und 1,53 S in anderer Form, und 35 Kalkstein beigegeben wurden, so fiel unter besonders günstigen Verhälnissen ein Roheisen von nur 0,022 Proc. Schwefel; bei minder garem Gange des Ofens jedoch (Abnahme der Temperatur im Schmelzraum), obwohl auf 53,5 andere Eisenerze nur 12 Kiesabbrände und 33,5 Kalkstein

genommen wurde, zeigte das Roheisen 0,049 — 0,088 — 0,096 — 0,224 Proc. Schwefel. Bei einer dritten Gattirung von 19,2 Kiesabbränden, 46,5 anderen Eisenerzen, 30,1 Kalkstein und 4,2 Kapselscherben schwankte der Schwefelgehalt des Eisens von 0,033 bis 0,060 Proc., bei noch weiterem Zusatze von 3,77 Proc. Kapselscherben kam er auf 0,110 bis 0,146 Proc. In die schwefelärmeren Eisensorten ging immer eine große Menge Silicium ein, bis zu 3,485 Proc.

Die Abbrände von der Röstung des Schwelmer Kieses (vergl. Cap. 4, S. 79) sollen namentlich ein vorzügliches Mittel zur Darstellung von Bessemerroheisen abgeben, da sie äußerst wenig Phosphor und Kupfer enthalten, welcher letztere für die Qualität des Stahles sehr schädlich ist. Nach F. Schmidt (Berg- und hüttenmännische Zeitung 1878, 68) hatten Rückstände von Schwelmer Kies folgende Zusammensetzung:

Eisenoxyd	90,547	65,056 Fe
Eisenoxydul	0,520	
Doppelt Schwefeleisen	0,574	
Schwefelblei	0,142	
Schwefelkupfer	0,026	
Manganoxydul	0,463	
Thonerde	1,448	
Kalk	0,388	
Magnesia	0,220	
Schwefelsäure	1,110	
Phosphorsäure	0,035	
Kieselsäure	3,447	
Wasser	0,897	
	99,817	

Beachtenswerth ist das Verfahren von P. W. Hofmann zur Verwerthung der Abbrände von Meggener Schwefelkies (Zeitschr. Verein deutscher Ingenieure XVIII, 521). Er fand, daß sich dieselben sehr schwer entschwefeln ließen, und daß dieses von einem Zinkgehalte herrühre, welcher manchmal bis 6 Proc. steigt. Das Zink ist in den Abbränden als Sulfat enthalten, welches sich bekanntlich erst in sehr hoher Temperatur zersetzt. Man kann den Zinkvitriol daraus durch methodische Auslaugung mit Wasser von 40° gewinnen, aber verunreinigt mit Eisenvitriol und daher schwer verkäuflich; dagegen gelingt die Lösung sämmtlicher Schwierigkeiten, wenn man den Laugen von 1,25 Volumgewicht für jedes Aequivalent der darin enthaltenen Schwefelsäure ein Aequivalent Kochsalz zusetzt und auf 30° erwärmt, wodurch man Laugen von 1,38 Volumgewicht erhält; beim Erkalten krystallisirt Glaubersalz in solchen Massen aus, daß es alle Unkosten deckt. Die Mutterlauge enthält Chlorzink mit mehr oder weniger Kochsalz, Eisenvitriol, Zinkvitriol und Glaubersalz. Beim Eindampfen auf 54° B. = 1,60 Volumgewicht scheiden sich aber sämmtliche fremde Salze aus, und es bleibt nur Chlorzink, mit nur Spuren von Sulfaten und Eisen, welches in fester oder flüssiger

Form in den Handel gebracht wird, namentlich zum Imprägniren der Eisenbahnschwellen. Die Rückstände vom Auslaugen der Sulfate rc. werden aus den Auslaugekästen entfernt und einige Tage zum Trocknen an der Luft liegen gelassen, wobei sie zum großen Theile in Staub zerfallen; beim Durchwerfen durch ein Sieb findet man, daß das Durchfallende fast schwefelfrei ist, während die gröberen zurückbleibenden Stücke noch viel Schwefel (jedenfalls als Monosulfuret) enthalten. Die Gewinnung des Chlorzinks wird schon fabrikmäßig betrieben; die Eisenrückstände können bei günstigen Transportverhältnissen ebenfalls im Hohofen verwendet werden. In Außig verarbeitete man früher den auf ganz ähnliche Weise gewonnenen rohen Zinkvitriol durch Zusatz von Chlorcalcium (von der Schwefelregeneration aus Sodarückstand) auf gefällten Gyps (Annaline) für Papierfabriken und Chlorzink. Diese Fabrikation hat jedoch schon längere Zeit, wesentlich aus Mangel an Absatz, aufgehört.

Die verschiedenen Pyrite verhalten sich übrigens sehr verschieden in Bezug auf Abschwefelung; manche gestatten schon im Pyritofen eine so gute Abröstung, daß ihre Abbrände unmittelbar in die Eisenindustrie eingehen können. Namentlich ist dies der Fall mit dem Etagen- oder Plattenofen (Malétra's). So verhüttet man nicht nur die Schwelmer Kiesrückstände (s. o.) bereits regelmäßig mit anderem Erz vermischt, sondern auch an verschiedenen anderen Orten ist dies in den letzten Jahren möglich geworden, seitdem eben die Abröstung des Erzkleins in dem Pyritofen bis auf 1 Proc. Schwefel oder wenig darüber erreicht wird.

Um das abgeröstete Erzklein in größeren Mengen im Hohofen verhütten zu können, ohne ihn zu verstopfen, hat man sehr häufig versucht, es mit verschiedenen Materialien einzubinden, jedoch ohne großen Erfolg. Ein neueres englisches Patent von J. Cahen (10. Juni 1875) soll wiederum das Gleiche bewirken; er formt die Abbrände mit Theer, Torf und Kalkstein zu passenden Klumpen, welche im Hohofen niedergeschmolzen werden; das erhaltene Eisen soll außergewöhnlich rein sein, indem der Schwefel von dem Kalk aufgenommen wird, und der Torf zur Bildung von sich verflüchtigendem Phosphorwasserstoff beiträgt (?). Auch J. L. Bell bindet das Erzklein mit Kalk ein, läßt die daraus geformten Ziegel oder Klumpen durch Erhärten des Kalks Consistenz annehmen und verwendet sie dann im Hohofen. Alle solche künstliche Conglomerate werden bei dem großen Druck im Hohofen doch bald zermalmt und wirken nicht viel besser als das pulverförmige Erz.

In dem Flugstaub und Kammerschlamm vieler Pyritsorten sind von seltenen Elementen bekanntlich Selen und Thallium enthalten. Das erstere hat bis jetzt keine industrielle Anwendung gefunden, obwohl für photometrische Zwecke die merkwürdige Eigenschaft des krystallinischen Selens, mit der Intensität des Lichtes seine elektrische Leitungsfähigkeit zu verändern, benutzt worden ist.

Das Thallium dagegen wird wenigstens an einem Orte (von Max Schaffner in Außig, auch von Dr. Pauli in Mannheim) schon in größerem Maßstabe dargestellt, und dürfte z. B. als Material für optisches Glas eine Verwendung finden, wo es die Alkalien ersetzt, und in Folge seines außerordentlich hohen Atomgewichtes (204) zusammen mit Mennige und Quarzsand das specifisch

schwerste und daher am meisten lichtbrechende Glas giebt, welches man bis jetzt hat darstellen können (Lamy).

Die Darstellung des Thalliums geschieht nach Schaffner (Wagner's Jahresbericht f. 1871, 1) aus dem Flugstaub von Meggener Kies, welcher sich in einer großen gemauerten Kammer absetzte, ohne der Einwirkung salpetriger Dämpfe ausgesetzt zu sein, da die Salpetersäure erst in den Kammern zugesetzt wurde. Er ist durch Eisenoxyd roth gefärbt, enthält viel arsenige Säure, Ferrisulfat, etwas Zinkoxyd, Bleioxyd, Spuren von Antimon und Silber, Thalliumsulfat &c. [Carstanjen (Wagner's Jahresber. f. 1868, 10) fand darin 3,5 Proc. Thallium.] An den Wänden der Kammer saßen Krystalle der von Reich entdeckten Verbindung von arseniger Säure mit Schwefeltrioxyd. Der Flugstaub wird mit Dampf ausgekocht, am besten mit Zusatz von etwas Schwefelsäure, da ein Theil des Thalliums als basisches Sulfat zugegen zu sein scheint und der Auflösung entgehen würde. Nach dem Absitzen wird das Klare abgehebert und durch Baumwollenzeug filtrirt, der Rückstand noch einmal ausgekocht. Aus den Flüssigkeiten wird nun durch Salzsäure das Thallium als Chlorür ausgefällt. Der noch sehr unreine, röthlich gefärbte Niederschlag wird mit kaltem Wasser ausgewaschen und durch Eintragen in heiße concentrirte Schwefelsäure in Sulfat verwandelt; man erhitzt so lange, bis alle überschüssige Schwefelsäure verjagt ist. Das Sulfat wird in Wasser gelöst, filtrirt und abermals mit Salzsäure gefällt, wobei das Thalliumchlorür jetzt ziemlich rein ausfällt. Wenn es noch nicht rein genug, namentlich stark arsenhaltig ist, so muß man die Operation noch einmal wiederholen. Um alles Arsen zu entfernen, leitet man in die Lösung des Thalliumsulfats Schwefelwasserstoff ein, welcher das Arsen mit geringen Mengen von Thallium fällt; aus der von dem Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit wird das Thallium mit Salzsäure als ganz reines Thalliumchlorür gefällt und wie oben in Sulfat verwandelt. Letzteres wird nun zu metallischem Thallium reducirt, indem seine Lösung in einer Porzellan- oder Thonschale mit metallischem Zink einige Stunden digerirt wird. Der erhaltene Metallschwamm wird mit ausgekochtem Wasser gewaschen, zwischen Filtrirpapier gepreßt und im Eisen- oder Porzellantiegel eingeschmolzen, wobei zur Verhütung von Oxydation Wasserstoff oder Leuchtgas eingeleitet wird; man darf nicht zu stark erhitzen, um Verflüchtigung zu vermeiden. Das dem Quecksilber ähnliche geschmolzene Metall wird in Papierformen zu Stängelchen gegossen. Aufbewahrt wird es in luftfreiem (ausgekochtem) Wasser, wobei man das Glas schließt, während das Wasser noch kocht; aber dieses reagirt doch nach kurzer Zeit etwas alkalisch. (Am besten hält es sich in einer Lösung von Zinksulfat, nach Privatmittheilung von Herrn Schaffner.) Auch in Form von sehr schönen Krystallen kann man das Thallium nach Wöhler's Verfahren erhalten; man hängt in die Thalliumlösung ein Becherglas mit abgesprengtem Boden, welches unten mit Blase zugebunden ist. Es wird bis zum Niveau der äußeren Lösung mit Wasser gefüllt, in dieses eine Zinkplatte gehängt, und die letztere mit einem Platindraht verbunden, welcher in die Thalliumlösung taucht und unterhalb der Blase spiralförmig zusammengebogen ist.

Krause (Dingl. Journ. CCXVII, 323; Wagner's Jahresber. f. 1875, 5) bemerkt, daß die Umsetzung des Thalliumchlorürs mit concentrirter Schwefelsäure bei größeren Mengen eine sehr unangenehme Arbeit sei. Er hat aber gefunden, daß man durch eine schwache Lösung von krystallisirtem Natriumsulfat (von 3 bis 5° B.) die Umwandlung schnell und vollständig bewirken kann. Er laugt den Flugstaub in einem Fasse mit Wasser und Dampf aus, hebert die geklärte starke Lauge in ein zweites Faß ab, und versetzt die Lösung von Thalliumsulfat darin mit Salzsäure; das Thalliumchlorür setzt sich sehr schnell ab, wenn man die Flüssigkeit stark bewegt, z. B. durch einen Luftstrom. Man zieht nach kurzer Ruhe die klare Flüssigkeit ab, füllt das Faß mit reinem Wasser auf, wärmt mit Dampf an und setzt so viel krystallisirtes Natriumsulfat zu, daß die Lauge obige Stärke von 5° B. zeigt. Nach starkem Umrühren und vollständiger Umsetzung hebert man die Lauge in ein wieder tiefer aufgestelltes Faß ab, säuert sie mit Schwefelsäure schwach an, und fällt das Thallium mit Zink aus; der Schwamm wird, wie oben von Schaffner beschrieben, mit luftfreiem Wasser ausgewaschen, stark gepreßt und geschmolzen. Das Verfahren erlaubt ohne direktes Feuer und in continuirlicher Weise zu arbeiten.

Sehr ausführliche Mittheilungen über Thallium hat Nietzki gemacht (Wagner's Jahresber. f. 1876, 4). Er fand in dem Flugstaub der Fabrik von Curtius in Duisburg, welche mit Meggener Kies arbeitet, 0,1 bis 0,2 Proc. Thallium, ausnahmsweise bis 1 Proc. Die Fällung des Thalliums als $TlCl$ ist unvollständig; obwohl das in 500 Thle. kalten Wassers lösliche $TlCl$ in einem großen Salzsäureüberschuß, wie man ihn bei seiner Fällung anwendet, viel weniger löslich ist, so bleiben doch auch dann noch 10 Proc. alles Thalliums in der Mutterlauge. Durch Jodkalium kann man dagegen das Thallium viel vollständiger als TlJ abscheiden, und zwar schon aus verdünnteren Flugstaublösungen. Man fällt deshalb sowohl die Mutterlaugen von der $TlCl$ Fällung als die verdünnteren Flugstaubauszüge nachträglich noch mit KJ. Durch Kochen der TlJ-Niederschläge mit Schwefelnatrium wird das Jod als NaJ wiedergewonnen, und das entstehende unlösliche Tl_2S mit dem $TlCl$ weiter auf Tl_2SO_4 verarbeitet, und dann das Thallium selbst aus dessen Lösung durch Elektrolyse gewonnen, um das Produkt nicht durch die Beimengungen des Zinks zu verunreinigen. Man kann dann auch gleich rohes Thalliumsulfat anwenden, während sonst die direkte Fällung mit Zink sehr lästig ist, wegen Entwicklung von Arsenwasserstoff und Reduktion von Eisenoxydsalzen, wobei der entstehende Eisenvitriol als Kruste das Zink bald überzieht und unthätig macht. Selbst zur volumetrischen Bestimmung von Thallium wendet Nietzki das Jodkalium an; doch dürfen die Lösungen nicht zu verdünnt sein. Die Methode von Stolba (Wagner's Jahresber. f. 1874, 1), aus concentrirten Flugstaubauszügen einen Thallium-, Thonerde- oder Eisenalaun auskrystallisiren zu lassen, eigne sich nur für ungewöhnlich thalliumreiche Substanz.

Woehler (Ann. Chem. Pharm. CLXIV, 74; Wagner's Jahresber. f. 1873, 5) sagt, daß man die Thalliumgewinnung sehr vereinfachen könne, wenn man aus dem Chlorür das Metall unmittelbar durch Schmelzen mit Natriumcarbonat und Kohle reducirt. Auf 20 Thle. Chlorür nimmt man 8 Thle. trockene Soda und 1 Thl. Kienruß, welche man nach dem Mischen in einem Thontiegel

bei mäßiger Rothgluth zusammenschmilzt. Ein kleiner Verlust findet dabei durch Verdampfen von etwas Chlorür statt, kann aber vielleicht vermieden werden, wenn man das Gemisch mit Wasser anrührt, trocknet und dann schmilzt.

Das Selen wurde 1817 von Berzelius in dem Bleikammerschlamm der Schwefelsäurefabrik zu Gripsholm entdeckt, welche Fahluner Schwefel (beim Rösten von Erzen erhalten) verwendete. Auch in vulkanischem Schwefel kommt es vor, z. B. nach Phipson 0,264 Proc. in den Solfataren Neapels (Chem. News V. 337); am meisten noch in den kiesigen Erzen, namentlich am Harz, so daß der Flugstaub und Kammerschlamm der Fabriken zu Mansfeld und Oker die beste Quelle dafür ist. Immerhin kommt das Selen überall in den Rohmaterialien nur in ungemein geringen Mengen vor, ist aber durch seine charakteristischen Reactionen leicht zu entdecken, und concentrirt sich ungemein in dem Schlamm und Flugstaub. In dem Schlamm einiger Harzer Fabriken soll bis 10 Procent Selen enthalten sein, in dem Flugstaub der Eislebener Fabrik 9 Procent; man gewinnt davon jährlich einige Centner (Böttger und Kemper, Wagner's Jahresber. f. 1860, 169). Ueber französische selenhaltige Schwefelsäuren berichten Kuhlmann, Personne und Scheurer-Kestner (ebenda 1872, 246).

Das Selen kommt in verschiedenen allotropischen Zuständen vor, worüber auf die chemischen Lehrbücher verwiesen werden muß, da die Angaben darüber ziemlich complicirt und theilweise widersprechend sind, und kein technisches Interesse haben. Sein Volumgewicht wird angegeben von 4,26 bis 4,8, Schmelzpunkt 400°, Siedepunkt etwa 700°.

In dem Schlamm kommt das Selen in freiem Zustande vor, weil die beim Rösten entstehende selenige Säure durch die schweflige Säure reducirt wird.

Otto (Lehrb. d. Chem. 4. Aufl. I, 633) digerirt den durch Auslaugen mit Wasser vorläufig gereinigten Schlamm mit Salpetersäure und Salzsäure zur Oxydation des Selens, und dampft dann mit Schwefelsäure bis zur Verjagung der ersteren Säuren ein, behandelt den Rückstand mit Wasser und fällt aus der Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniumsulfit erst einen weißen Niederschlag von Quecksilberchloroseleniet, dann aus dem Filtrate durch mehr Ammoniumsulfit und Schwefelsäure das Selen selbst. Auch aus dem quecksilberhaltigen Niederschlage kann man noch das Selen gewinnen durch Oxydation mit Salpetersäure, Verdampfen, Neutralisiren mit Soda, Schmelzen mit Salpeter, Kochen mit Salzsäure, um SeO_3 zu SeO_2 zu reduciren, und Fällen des Selens aus der Lösung durch SO_2.

Nach Liebe (Wagner's Jahresber. f. 1860, 178) zieht man die oxydirte und mit Schwefelsäure eingedampfte Masse mit Wasser aus, neutralisirt mit Soda in geringem Ueberschuß, dampft zur Trockniß ein, vermischt den Rückstand mit dem gleichen Gewichte Salmiak, röstet die Masse in einer Porzellanschale, wobei der Salmiak die SeO_2 reducirt, und laugt mit Wasser aus, wobei reines Selen zurückbleibt.

Böttger zieht das Selen aus dem mit Wasser ausgewaschenen Kammerschlamm mit einer concentrirten Lösung von neutralem Natriumsulfit aus und

filtrirt in verdünnte Salzsäure, welche das Selen sofort niederschlägt (Dingl. Journ. CLXXVI, 405; Wagner's Jahresber. f. 1865, 223).

Bei Otto (a. a. O.) finden sich noch verschiedene andere Darstellungsarten des Selens; eine neuere Beschreibung ist von Nilson (Ber. d. deutsch. chem. Ges. VII, 1719; Wagner's Jahresber. f. 1875, 294), über die Verarbeitung des Fahluner Kammerschlamms auf Selen. Man kann diesen nicht gut nach der von Otto angegebenen Methode verarbeiten, sondern wendet besser Cyankalium an, wobei man für 2 Thle. angewendeten Cyankaliums 1 Thl. Selen erhält. Man braucht nur den ausgewaschenen Schlamm mit einer concentrirten Lösung von Cyankalium bei 80 bis 100° zu digeriren, bis eben seine rothe Farbe in reines Grau verwandelt ist, den Rückstand mit siedendem Wasser auszulaugen, zu filtriren und Salzsäure der Lösung zuzusetzen; das Selen fällt sofort in kirschrothen Flocken; indem die frei gemachte Selencyanwasserstoffsäure sich beinahe augenblicklich in Selen und Blausäure zerlegt; der zugleich gelöste Schwefel aber bleibt als Rhodanwasserstoff in Lösung. Das so erhaltene Selen enthält nur ein wenig Kupfer, Eisen und vielleicht Spuren von Quecksilber; rein erhält man es durch Lösen in Salpetersäure, Verdampfen im Wasserbad zur Trockene, Sublimiren des erhaltenen Anhydrids im trockenen Luftstrom und Behandlung seiner Lösung mit schwefliger Säure und Salzsäure.

Von der Mansfeld'schen Kupferschieferbauenden Gewerkschaft (Wagner's Jahresber. f. 1876, 297) wurden 1875 an Selen producirt:

Selenhaltiger Flugstaub .	2378 kg	à 151,26 Mk.	= 359,70 Mk.
Selen	4,5 „	„ 27,11 „	= 122 „

Die Gewinnung von Kupfer aus den Pyritabbränden.

Man kann diese Fabrikation eigentlich nicht als Nebenarbeit bei der Schwefelsäurefabrikation betrachten, sondern mit ebenso vielem, wenn nicht größerem Rechte, die letztere als Nebenzweig der Kupfergewinnung ansehen, insofern als in den kupferhaltigen Erzen der Werth des Kupfers denjenigen des in ihnen enthaltenen Schwefels meist überwiegt; freilich tritt, was die Endprodukte betrifft, der Werth des Kupfers gegen den der Schwefelsäure meist bedeutend in den Hintergrund. Selbst in den großen englischen Fabriken wird jetzt nur noch in wenigen Fällen die Extraction des Kupfers aus den Abbränden in demselben Etablissement mit der Fabrikation der chemischen Producte vorgenommen; die erstere ist in einigen großen Hütten concentrirt, welche an den Mittelpunkten der chemischen Industrie errichtet worden sind, und denen die Pyritabbrände von einer ganzen Reihe von Fabriken geliefert werden. Eine der größten Pyrit-Bergwerksgesellschaften, die Tharsis Sulphur and Copper Extracting Company, liefert ihr Erz überhaupt an die Consumenten nur unter der Bedingung, daß die Abbrände wieder an die Kupferhütten derselben Gesellschaft zurückgehen. Ein ähnliches Etablissement ist vor Kurzem von einer Anzahl rheinischer Fabriken

zu Duisburg gegründet worden, ebenfalls basirend auf der Extraction spanischer kupferhaltiger Kiesabbrände.

Obwohl nun also die Gewinnung des Kupfers aus dem eigentlichen Rahmen der Schwefelsäure- und Sodafabrikation heraustritt, so ist sie doch in ganz England mit derselben auf das innigste verknüpft, und scheint auch in Deutschland ein ähnliches Verhältniß sich anbahnen zu wollen. Eine, wenn auch nur kurze, Beschreibung dieses Gegenstandes scheint also hier am Platze zu sein.

Der Kupfergehalt der hier in Betracht kommenden Erze (über welche man oben S. 88 ff. vergleiche) ist meist so gering (selten über 4 Proc.), daß eine Verhüttung derselben auf gewöhnlichem Wege meist gar nicht lohnend erscheint. Diese wird erst dadurch ermöglicht, daß zunächst die erste nöthige Hüttenoperation, das Rösten, nicht in der Art vorgenommen wird, daß die Röstgase in die Luft gehen, sondern in der Art, daß dieselben in einem Kammersystem auf Schwefelsäure verarbeitet werden; daß also auch der in den Erzen enthaltene Schwefel die Unkosten bezahlen hilft. Damit ist es jedoch noch nicht abgethan. Auch die Röstrückstände (Abbrände) sind noch zu arm an Kupfer um auf gewöhnlichem Wege verhüttet zu werden; allenfalls geht es noch an sie auf einen Stein zu schmelzen, durch Zusatz von etwas ungeröstetem Pyrit, Quarzsand und Rohschlacke, und diesen den Kupferhütten zur weiteren Verarbeitung zu übergeben; aber es kommt dabei nur ein Theil des Kupfers zu Gute, und die Kosten werden nicht viel mehr als gedeckt. Sobald die Mengen des auf diese Weise in den Handel kommenden armen Erzes größer wurden, konnte an eine Verwendung auf diesem Wege nicht mehr gedacht werden. Andere Uebelstände beim Steinschmelzen, wie sie sich zu Oker ergeben haben, sind weiter unten angeführt.

Es tritt daher neuerdings (seit 1865) in diesem Falle immer die *Extraction des Kupfers auf nassem Wege* (hydrometallurgische Kupfergewinnung) ein. Diese ist schon seit unvordenklicher Zeit aus den durch Verwitterung der Erze entstandenen Grubenwässern durch Niederschlagung mit metallischem Eisen geschehen, als *Cementkupfer*, aber die Methoden, um das Kupfer absichtlich in solche Verbindungen zu versetzen, daß es zur Auflösung und nachheriger Niederschlagung befähigt wird, gehören sämmtlich erst der neueren Zeit an. Genaue Beschreibungen der früheren Methoden findet man in *Percy*'s Metallurgie, bearbeitet von *Knapp*, Band I, S. 445 (1863); neuere Methoden in *Stölzel*'s Metallurgie I, S. 714 und in *Hofmann*'s amtlichem Bericht über die Wiener Ausstellung von 1873, Bd. I, S. 885 (der betreffende Artikel ist von *Bruno Kerl*); auch auf die meisten Jahrgänge von *Wagner*'s Jahresbericht muß in dieser Beziehung verwiesen werden.

Da ein specielles Eingehen auf alle je vorgeschlagenen oder wirklich ausgeführten nassen Kupfer-Extractionsmethoden dem Zwecke dieses Werkes fern liegt, so sei in Bezug auf dieselben auf die oben genannten Quellen verwiesen, und hier nur diejenige Methode beschrieben, welche seit einer Reihe von Jahren ausschließlich zur Verhüttung der Kiesabbrände von Schwefelsäurefabriken dient, nämlich die *chlorirende Röstung* und *nachherige Fällung durch Eisen*. Wie es scheint, findet der so interessante, von *Schaffner* herrührende, aber gewöhnlich nach *Sterry Hunt* und *Douglas* benannte Auslaugungsproceß mit

Eisenchlorür in den Schwefelsäurefabriken und den direkt von ihnen ressortirenden nassen Kupferhütten noch keine Anwendung, und muß deshalb auch in dieser Beziehung auf die Literatur verwiesen werden.

Die ersten Versuche in dieser Richtung stammen her von Hunt (Patent vom 21. Januar 1840), namentlich aber von Longmaid (Patente vom 20. Oct. 1842 und 1. Januar 1844). Der Letztere beschrieb schon ganz genau die Grundzüge des Verfahrens, so wie es heut ausgeübt wird, freilich mit der Absicht, das Glaubersalz und Chlor zu Hauptprodukten zu machen, und arbeitete es auch praktisch im Großen aus, so daß man ohne Frage ihn als den Begründer der nassen Kupferextraction ansehen muß. Nachdem kleine Abänderungen des Verfahrens noch patentirt worden waren (z. B. Gossage Juli 17., 1850), tritt das Verfahren mit großem Eclat als „neues" im Jahre 1856 auf, wo Bechi in Florenz und Haupt aus Freiberg es zum Zugutemachen der Erze zu Capanne-Vecchie anwendeten (Wagner's Jahresb. f. 1858, 68). Recht bezeichnend ist es, daß noch 16 Jahre auch Longmaid ein so ausgezeichneter Metallurg wie Gruner, das Verfahren so schief beurtheilen konnte, daß er meinte, der Erfolg des von ihm für neu gehaltenen Bechi'schen Processes sei weniger dem Einflusse des Kochsalzes, als dem feineren Zermahlen zuzuschreiben.

Der Proceß von Bechi und Haupt wurde auf den Namen von Hähner am 7. März 1856 in England patentirt, und zeichnet sich vor dem Longmaid'schen nur durch viel größere Complicirtheit aus, indem man dreimal statt einmal röstet, ist daher auch längst verlassen worden. Schaffner (s. bei Percy-Knapp, S. 452; Kerl's Metall. Hüttenkunde, 2. Aufl., II, 591; Wagner's Jahresber. 1862, 119; 1871, 139) erweiterte 1862 die Kenntnisse über das Verfahren; hauptsächlich aber geschah dies durch die in England im Großen durchgeführten Versuche von Phillips, Henderson, Tennant u. A.

Die erste Anwendung des Eisenschwamms rührt von Gossage her (Dingl. Journal CLIV, 395); später wird sie wieder von Aas (Wagner's Jahresber. f. 1862, 133); und ein Jahr später noch einmal von G. Bischof patentirt (Wagner's Jahresber. f. 1863, 153).

Das jetzt in England allgemein übliche Verfahren ist namentlich in folgenden Publikationen beschrieben worden: Clapham (Chem. News XXIII, 26; Wagner's Jahresber. f. 1871, 134); Wedding & Ulrich (Zeitschr. f. d. Berg- und Hüttenw. XIX, 298; Wagner's Jahresber. f. 1872, 152) Lunge (Dingl. Journ. CCIV, 288; CCXIV, 466; CCXV, 54 und 229; CCXIX, 323; Wagner's Jahresber. f. 1872, 170; 1875, 188 und 307; 1876, 175); Gibb (Chem. News XXXI, 165 und verschiedene privatim gedruckte Vorträge in der Tyne Chemical Society.)

Die folgende Beschreibung ist gegründet, theils auf Zugrundelegung obiger Aufsätze, theils auf weitere Wahrnehmungen des Verfassers. Ferner ist die neueste Publikation von Bräuning über die Unterharzer Hüttenprocesse (Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen im preußischen Staat 1877, 156) ausführlich benutzt worden.

Die drei wichtigsten Erzsorten, welche in den englischen Fabriken zur Anwendung kommen, enthalten sämmtlich 47 bis 49 Proc. Schwefel und folgenden Gehalt an Kupfer und Silber:

	Kupfer (Proc.)	Silber (Unzen per Ton)
Rio Tinto	3,80	1,20
Tharsis	3,50	0,75
San Domingos (Portugal)	3,70	0,75

(Es sei hier ein für allemal bemerkt, daß bei den edlen Metallen die „Unze" nicht das gewöhnliche Handelsgewicht = $^1/_{16}$ Pfund = 437$^1/_2$ grains = 28,350 g bedeutet, sondern die „ounce Troy" von 480 grains = 31,104 g, von welcher auf die englische Ton 32 666 gehen.)

Die „ordinären Kupfererze" zu Oker im Unterharz bestehen im allgemeinen aus 60 Proc. Schwefelkies, 23 Kupferkies, 6 Blende, 2 Bleiglanz, 9 Gangart (ausführliche Analyse S. 103).

Der Schwefelgehalt in den Abbränden, so wie sie von den Schwefelsäurefabriken geliefert werden, wechselt außerordentlich; so gut wie nie unter 2 Proc. sinkend, steigt er andererseits selbst über 10 Proc. Letzteres ist freilich sehr schlechte Arbeit; aber 4 bis 5 Proc. Schwefel wird schon für gute Arbeit gehalten, und so viel ist auch in der That für den Kupferextractionsproceß nöthig; selbst bis zu dem 1$^1/_2$fachen des Kupfergehaltes darf der Schwefelgehalt steigen, aber nicht höher. Zu Oker liefert man die Abbrände mit 5 bis 8 Proc. Schwefel und 6 bis 9 Proc. Kupfer für die nasse Extraction ab. Wenn der Pyrit von den Schwefelsäurefabriken zu gut gebrannt ankommt, so setzen die Kupferhütten noch etwas frischen (ungebrannten) Pyrit zu, um genügend Schwefel für das erste Stadium ihres Processes zu haben.

Die Zusammensetzung der Kiesabbrände, wie sie den Kupferhütten zugehen, wird durch folgende Analysen von Gibbs gezeigt:

		Rio Tinto	Tharsis	San Domingos	Ytteroen
Kupfer	berechnet als $Cu_2Fe_2S_3$	1,65	1,50	1,55	1,01
Eisen		3,64	3,23	3,76	3,33
Schwefel		3,53	3,15	3,62	3,10
Kupferoxyd		2,75	2,56	2,70	0,39
Zinkoxyd		2,02	0,55	0,47	6,46
Bleioxyd		0,47	0,70	0,84	0,06
Silber		0,0037	0,0023	0,0023	—
Kobaltoxyd		0,007	0,032	0,033	—
Wismuthoxyd		0,013	0,010	0,013	—
Kalk		0,20	0,25	0,28	2,30
Eisenoxyd		77,40	77,00	78,15	68,06
Schwefelsäure SO_3 . . .		6,10	5,25	5,80	6,56
Arsensäure As_2O_5 . . .		0,24	0,17	0,25	0,05
Unlösliches		1,45	5,85	1,85	8,74
		99,47	100,25	99,32	100,06

Phillips giebt für die Abbrände von San Domingos-Erz folgende Zusammensetzung:

Schwefel	3,66
Arsen	0,25
Eisen	58,25
(= 83,0 Eisenoxyd)	
Kupfer	4,14
Zink	0,37
Kobalt	Spur
Blei	1,24
Kalk	0,25
Unlösliches	1,06
Feuchtigkeit	3,85
Sauerstoff und Verlust . . .	26,93

Wedding und Ulrich fanden in Proben von Widnes (a) und Hebburn (b):

	Schwefel a	Schwefel b	Kupfer a	Kupfer b
Ueberhaupt	4,12	3,75	4,08	5,75
Davon mit Wasser zu extrahiren . .	43	37	46	26,1
„ „ Salzsäure zu extrahiren .	55	59	22,2	13,3
Im Rückstande	2	4	31,8	60,6
	100	100	100	100

Nach Hjelt enthalten die Abbrände von spanischem Pyrit 0,19 Procent Arsen.

Die Abbrände zu Oker zeigten im Durchschnitt einer monatlichen Betriebsperiode:

Kupfer (hauptsächlich als CuO vorhanden) .	7,83	Proc.
Eisen (vorherrschend als Fe_2O_3)	40,53	„
Blei (als PbO).	2,09	„
Silber	0,008	„
Zink (als Zinkoxyd)	1,95	„
Mangan (als Mn_3O_4)	0,40	„
Schwefel	3,80	„
Schwefelsäure (entsprechend 3,8 S). . . .	9,51	„
Thonerde	4,43	„
Sonstige Gangart	11,65	„

Der Schwefel ist jedenfalls größtentheils an Eisen gebunden, nämlich als ungeröstete Erzpartien, wie man sie beim Zerschlagen bisweilen als Kerne wahrnehmen konnte. Die Schwefelsäure ist theils an Kalk, theils an Metalloxyde gebunden und zwar, wie man aus den bekannten Vorgängen bei den Röstprocessen schließen darf, in erster Linie an CuO und ZnO, in zweiter Linie an FeO oder Fe_2O_3. Hieraus ergiebt sich Folgendes als die wahrscheinlichste Zusammensetzung obiger Abbrände:

Kupferoxyd	9,80	Proc.
Eisenoxyd (entsprechend 37,2 Proc. Eisen) .	53,14	„
Schwefelkies (entsprechend 3,8 Proc. Schwefel)	7,13	„
Bleioxyd	2,25	„
Silber	0,008	„
Zinkoxyd	2,43	„
Manganoxyd	0,57	„
Schwefelsäure	9,51	„
Thonerde	4,43	„
Sonstige Gangart	11,65	„
	100,918	Proc.

Diese Abbrände wurden früher in 2 m hohen Schachtöfen (Krummöfen) zu Gute gemacht, wobei man schon beim ersten Schmelzen auf einen reichen (55 proc.) Kupferstein und etwas Schwarzkupfer hinarbeitete. Bei dem bedeutenden Eisenoxydgehalt der Abbrände konnte man höhere Oefen wegen ihrer zu energisch reducirenden Wirkung nicht anwenden. Die Schattenseiten der Krummofenarbeit waren nun: kurze Dauer der Schmelzcampagnen — 48 bis 72 Stunden — hoher Verbrand und relativ bedeutende Metallverluste durch Flugstaubbildung und Verschlackung des Kupfers. Man ist deshalb neuerdings zu dem englischen nassen Extractionsverfahren übergegangen.

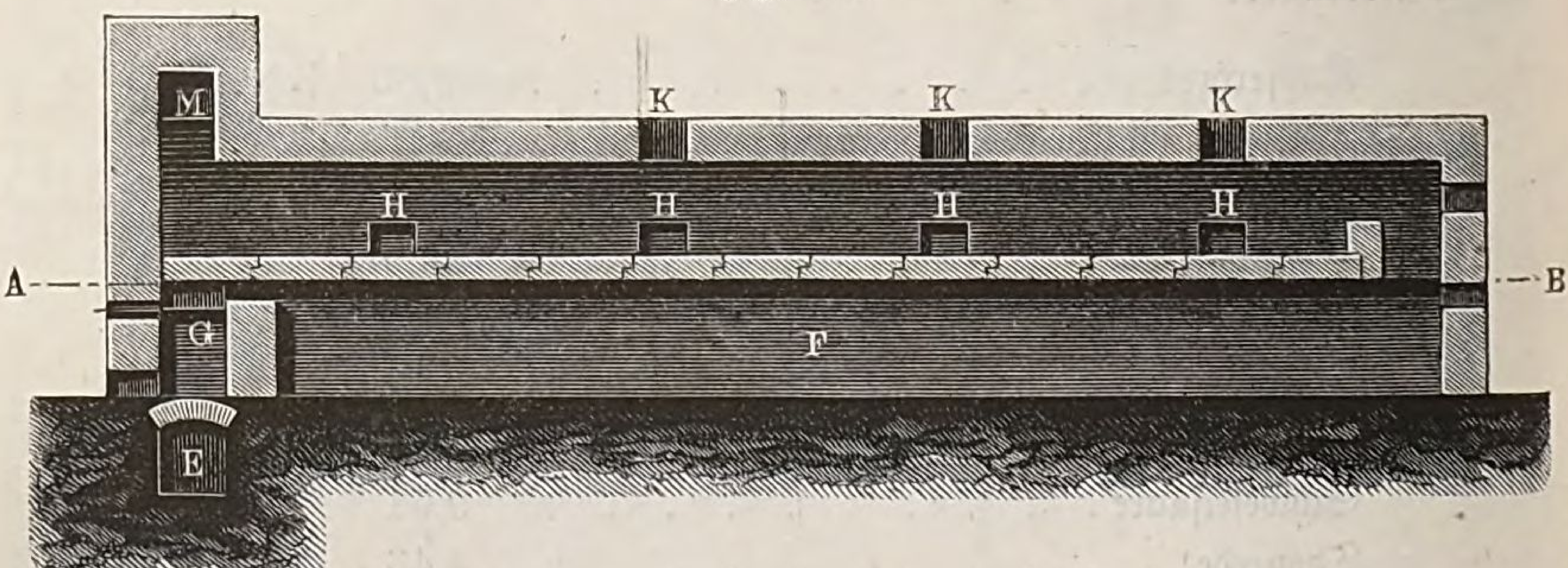
Die Abbrände werden zunächst fein gemahlen, entweder durch Walzwerke oder Kollermühlen, und dabei gleich mit der erforderlichen Quantität Chlornatrium (gewöhnlich in seiner billigsten Form, als Steinsalz) gemischt. In den mit Handarbeit betriebenen Oefen variirt dessen Quantität von 10 bis 20 Procent; im Durchschnitt beträgt sie 15 Procent. Dagegen bei Anwendung der unten zu beschreibenden Oefen mit Drehheerd und mechanischer Bearbeitung braucht man nur $7\frac{1}{2}$ Proc. Salz vom Gewichte der Abbrände. Die gemahlene Mischung wird durch einen mit Drahtnetz bedeckten Cylinder gesiebt; auf jeden laufenden Zoll (25 mm), kommen acht Maschen. Das im Siebe zurückbleibende kommt unter die Mühle zurück und muß ganz durchgemahlen werden, damit die Mischung immer eine bestimmte Zusammensetzung habe. Wenn eine ganze Partie feingemahlen ist, wird sie durch Elevatoren in „Hunde" gestürzt und auf Schienenbahnen über die Röstöfen geführt.

Zu Oker mischt man die Abbrände mit 15 Proc. (früher 20 Proc.) Staßfurter Kalisalz, (Carnallit) und mahlt auf 2 mm Korngröße. Im Staßfurter Salz sind Chlormagnesium, Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorcalcium und Wasser beim Röstprocesse wirksam.

Die chlorirende Röstung wird in Oefen sehr verschiedener Construction vorgenommen. Man kann diese in folgende Klassen eintheilen:

1. Gewöhnliche Flammöfen, ähnlich z. B. den Sodaöfen, waren anfangs gebräuchlich, sind aber schon längst aufgegeben worden.

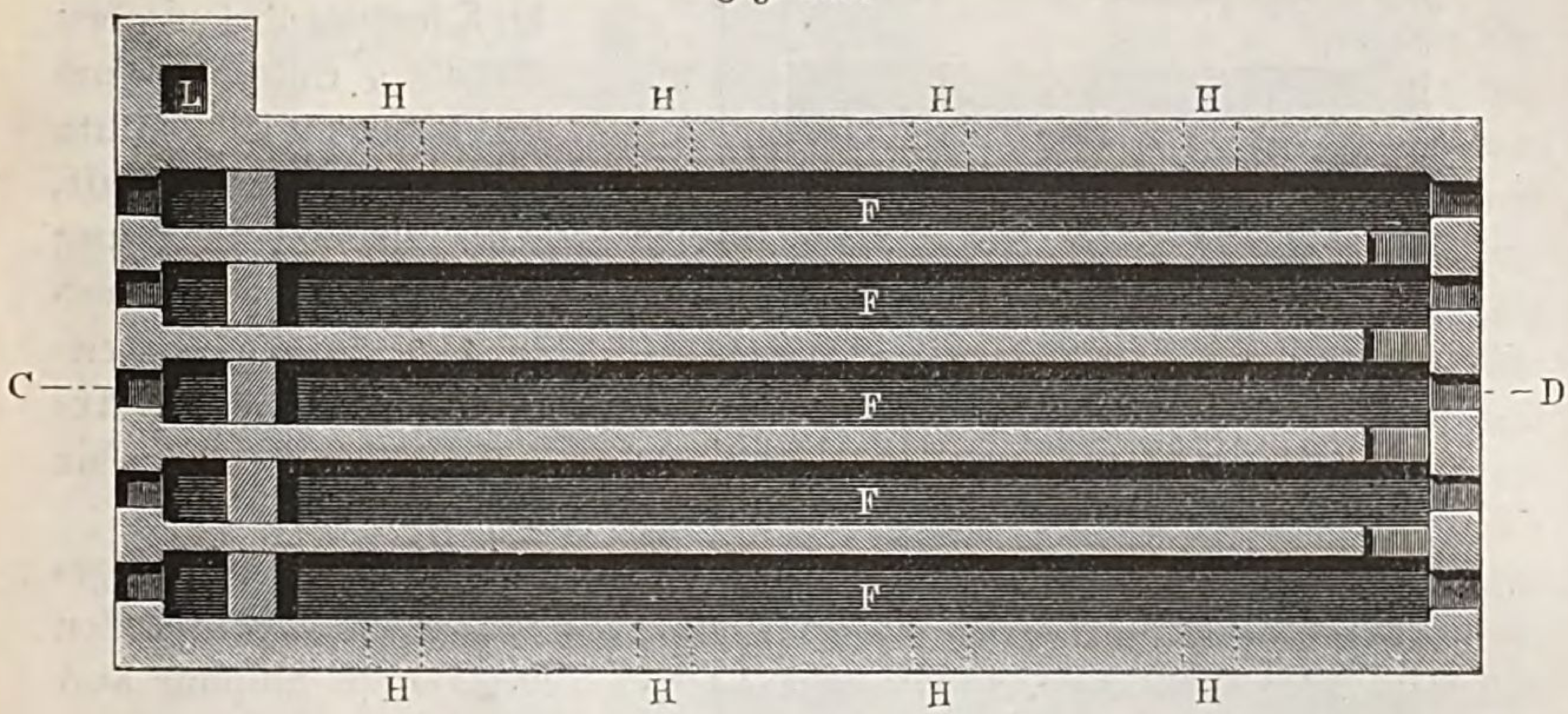
Fig. 284.



2. Flammöfen mit Gasfeuerung (angewendet namentlich in Lancashire, zu Widnes, Runcorn ꝛc.). Diese sind durch die Figuren 284 bis 287 illustrirt.

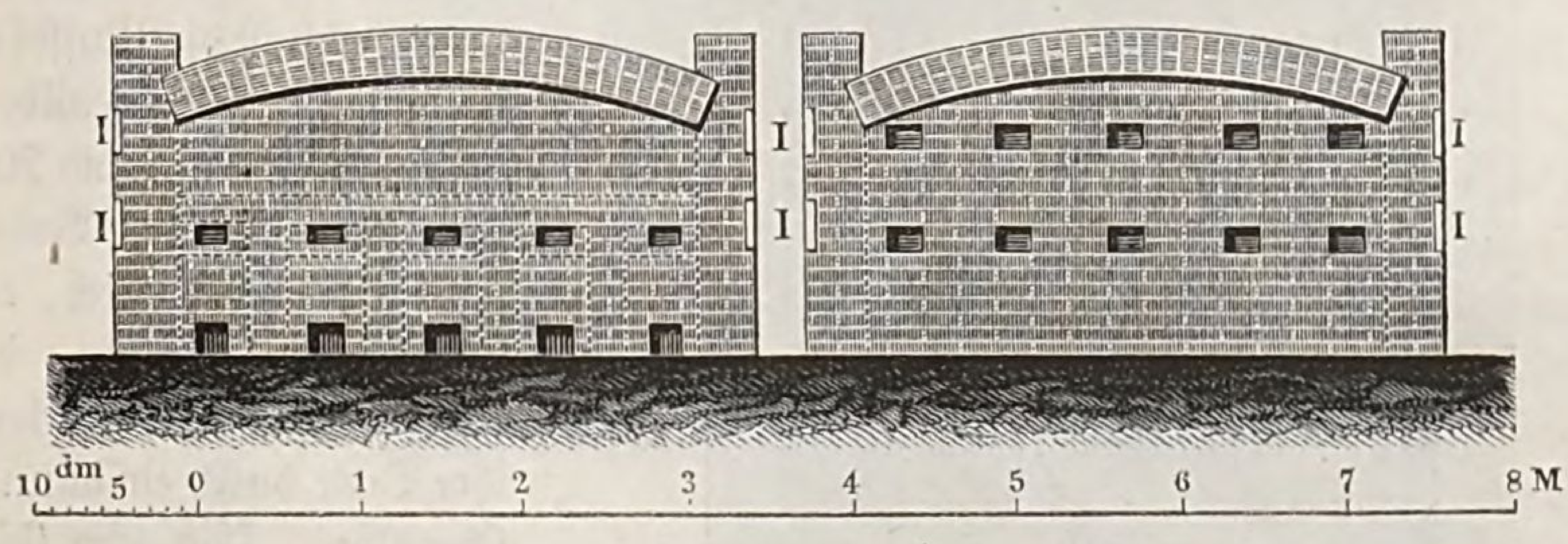
Drei Generatoren liefern das Gas für acht Röstöfen; das Gas strömt aus dem Hauptkanale in den quer über die Breite des Ofens hindurchlaufenden Kanal *E*, steigt von da durch fünf, einzeln mit Schiebern regulirbare, Kanäle *G*

Fig. 285.



aufwärts, geht durch die Züge *F* unter die Sohle des Ofens und von da direkt über das Röstgut hinweg, durch den Fuchs *M* nach dem Schornstein *L*. [Vorher sollte ein Condensationsthurm eingeschaltet werden!] Die Verbrennungsluft wird durch je zwei Reihen von Oeffnungen mit Schiebern eingeführt, welche in

Fig. 286. Fig. 287.



den beiden Giebelwänden angebracht sind, in der Art, daß die eine Reihe mit den Zügen unter dem Ofen, die andere mit dem Raume über der Feuerbrücke communicirt. Man kann dadurch die Verbrennung so reguliren, daß noch unverbranntes Gas bis über die Feuerbrücke gelangt und erst dort entzündet wird. *HH* sind die Arbeitsöffnungen zur Bearbeitung und Entleerung des Ofens, *K* Beschickungsöffnungen im Ofengewölbe, verschlossen durch lose Eisenplatten und darüber gestreutes Erzpulver, *I* Verankerungsplatten. Jeder solcher Ofen faßt 2250 Kilo Erz. Diese Oefen werden auch zu Oker angewendet; die hier gebräuchlichen Oefen sind bei Bräuning (Taf. VII) gezeichnet und hier

Fig. 288 bis 291 wiedergegeben. Sie verarbeiten in 24 Stunden je zwei Chargen à 2500 kg, also zusammen 5 t Abbrände. Es bedeutet hier f den Hauptkanal für das Gas, welches in die fünf unter der Ofensohle hinlaufenden Kanäle g eintritt; h sind die Schlitze zur Einführung der atmosphärischen Luft, i der Fuchs zur Abführung der gemischten Feuer- und Röstgase in den Condensationsthurm, l die vier Arbeitsöffnungen, m die Chargirtrichter.

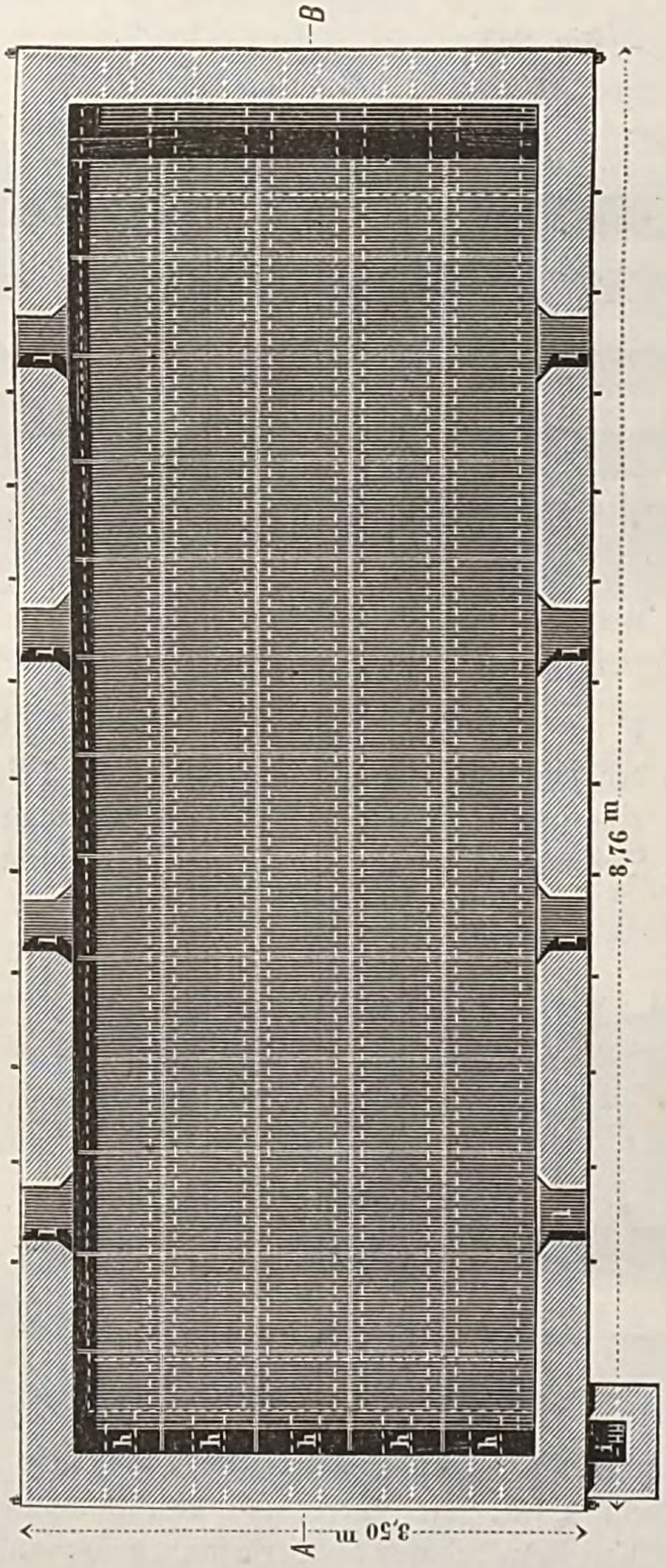
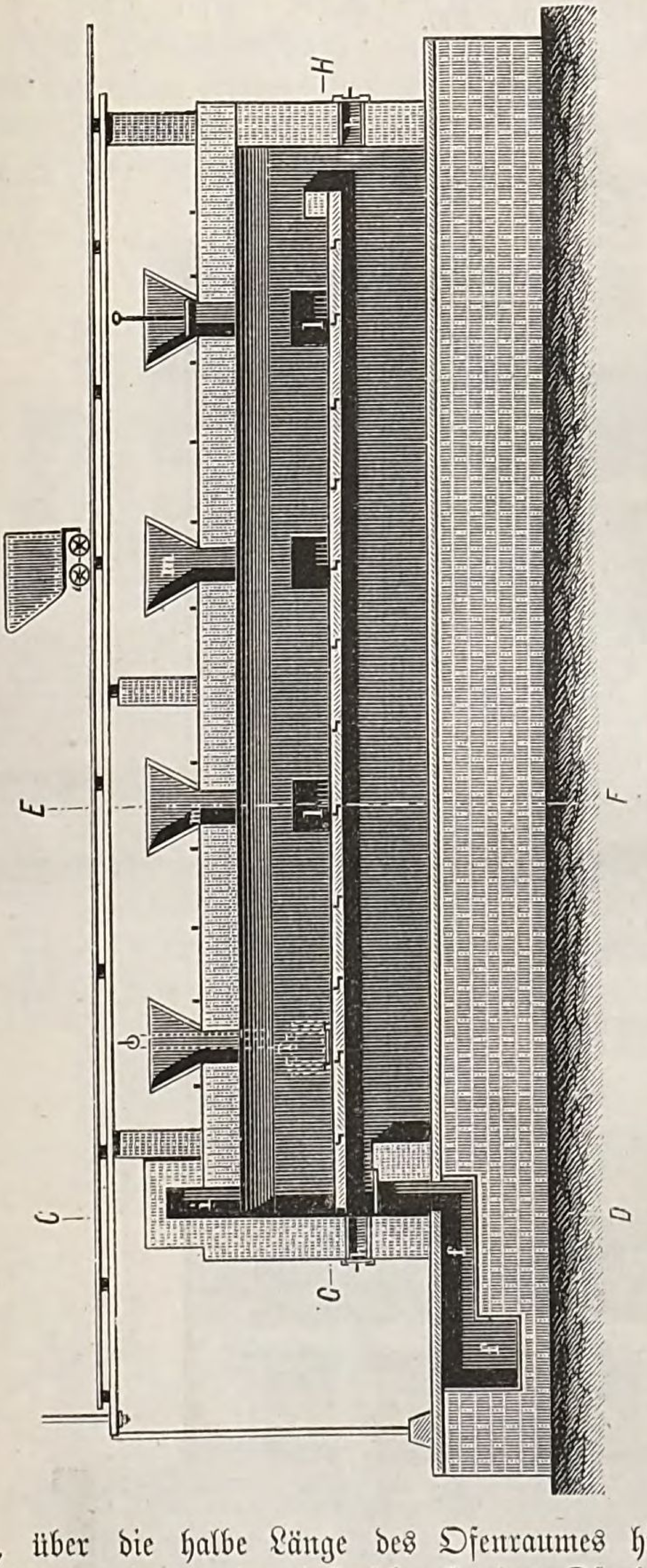


Fig. 288.

3. Muffelöfen (gebraucht in allen Fabriken der Tharsis Sulphur and Copper Company). Fig. 292 bis 294 a. S. 553. Hierbei kommt die Flamme mit dem Röstgute nicht direkt, sondern nur durch das Mauerwerk der Sohle und des Gewölbes hindurch in Berührung. Der Arbeitsraum selbst ist die Muffel G mit den einander gegenüberliegenden Arbeits- und Anzugsthüren M. Ihr Boden wird gebildet durch die Thonfliesen, welche die Feuerzüge VL bedecken; ihre Decke durch ein dünnes Gewölbe. Das Erz liegt darin in dünnen Schichten und empfängt die zu seiner Röstung nothwendige Luft nur durch die Arbeitsthüren M, während bei den übrigen Ofenthüren auch der überschüssige Sauerstoff in der Feuerluft mitwirkt. Die Flamme zieht von dem zweitheiligen Roste H zuerst durch I über das Muffelgewölbe weg, dann abwärts unter die Muffel in je drei zu beiden Seiten liegende Kanäle V_2 und V_2'. Die Gase von je drei Kanälen vereinigen sich in einem Zuge L und L' und gelangen, nachdem sie in entgegengesetzter Richtung zurückgegangen sind, durch m abwärts nach dem unter der

Hüttensohle senkrecht zur Längserstreckung des Ofens gelegenen Kanal *n*, der in den Hauptschornstein einmündet. Bei *o* ist ein Regulirungsschieber; *p* ist die Austrittsöffnung für die Röstgase; diese steigen durch *r* abwärts nach dem horizontalen unterirdischen Kanale *q* und gelangen von da zu den Säure-Condensationsthürmen. Auf dem Ofen ist eine eiserne Schale *N* zum Vorwärmen des Erzgemisches angebracht; dieselbe communicirt mit der Muffel durch mehrere Röhren, von welchen die eine auf dem Durchschnitte Fig. 294 sichtbar ist, und welche für gewöhnlich mit Eisenplatten bedeckt sind; durch Aufheben der letzteren wird das Gemisch in die Muffel herabgelassen. (Fig. 292 bis 294 sind aus Stölzel's Metallurgie, S. 736 und 738, entnommen).

Fig. 289.



4. Combinirte Oefen (gebraucht in der Bede Metal Company zu Hebburn-on-Tyne). Man könnte sie Halbmuffelöfen nennen; sie sind in Fig. 295 bis 298 a. S. 554 dargestellt. Bei diesen Oefen wird die Flamme von dem Feuerheerde *a* aus nicht direkt auf das Röstgut spielen gelassen, sondern zunächst von diesem durch ein, über die halbe Länge des Ofenraumes hinreichendes, Schutzgewölbe *b* abgehalten; dann aber bestreicht sie das Ofenbett direkt, und steigt durch den Fuchs *c* hinab, um in acht Kanälen *dd* unter der (aus Thonfliesen bestehenden) Ofensohle zurückzugehen und bei *e* in einen unterirdischen Kanal zu entweichen, welcher zu dem Säurecondensator führt. Die Arbeitsthüren *ff* dienen zum Umkrählen und Dechargiren; die Pfanne *g* zum Vorwärmen der

Beschickung, die Röhren *hh* zu deren Einführung in den Ofen. Das Schutzgewölbe *b* hat den Zweck, eine Ueberhitzung derjenigen Erzpartien zu vermeiden,

Fig. 290.

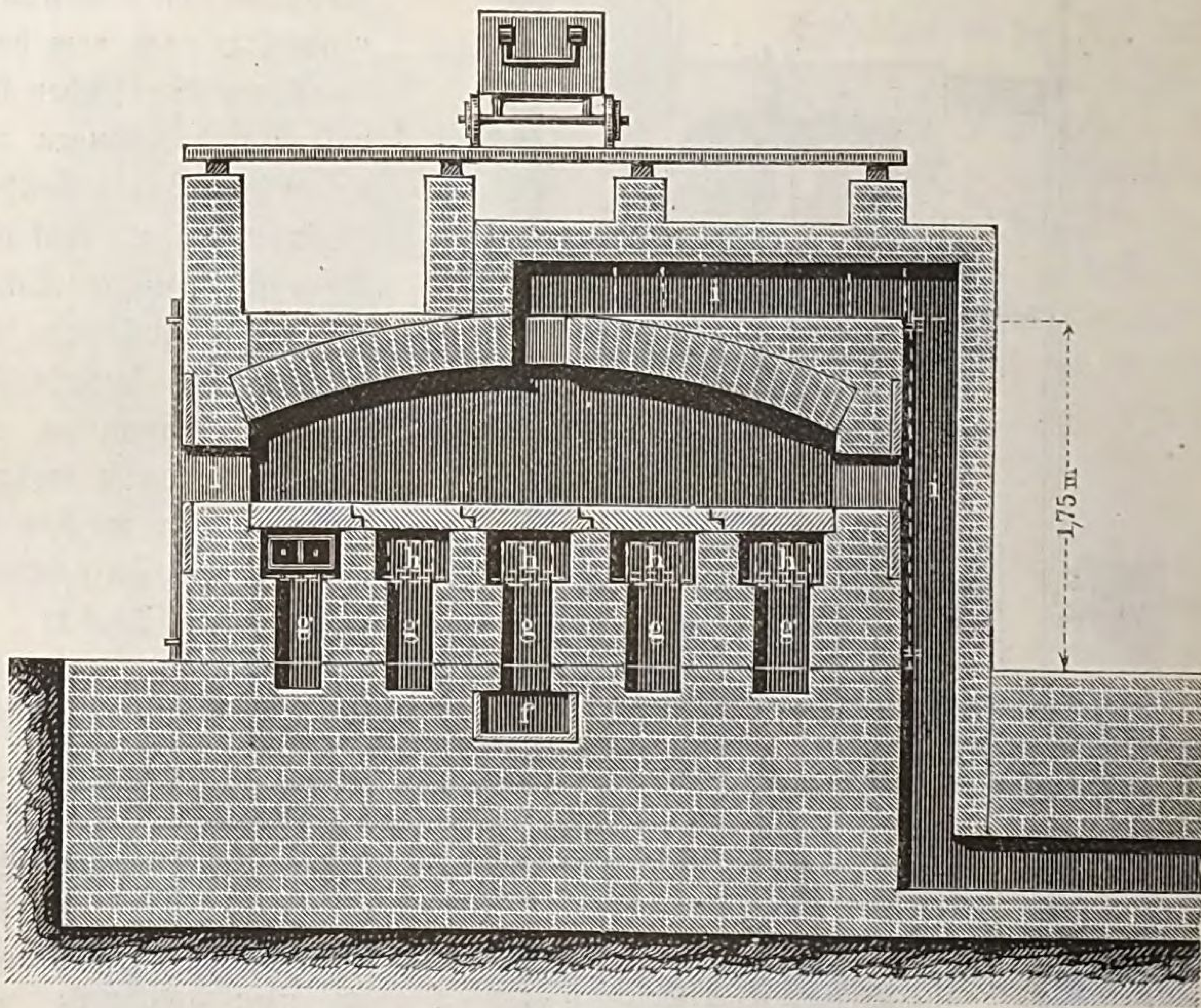
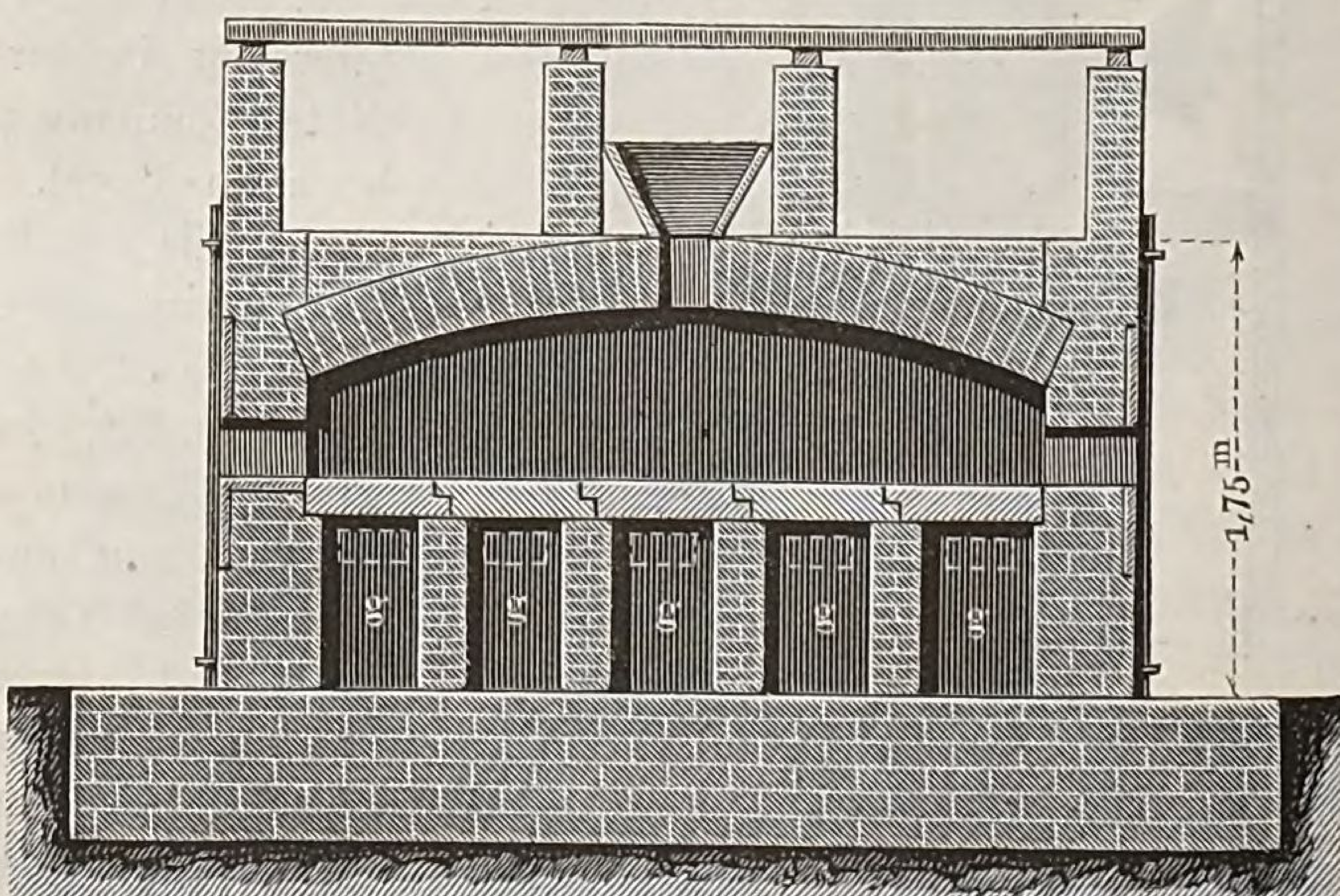


Fig. 291.



welche der Feuerbrücke zunächst liegen, und in welchen das Kupfer leicht todt geröstet werden könnte; in der That ist die heißeste Partie dieser Oefen die hin-

terste, und die unter dem Schutzgewölbe liegende wird nur ganz dunkelroth glühend. (Die eingeschriebenen Maße sind englische.)

5. **Mechanischer Röstofen mit rotirendem Heerd**, erfunden 1872 von Gibbs und Gelstharpe, und in 12 Exemplaren in den Bede Metal Works neben dem vorigen fungirend.

Die Fig. 299 bis 302, a. S. 555 bis 557 (welche hier aus Stölzel's Metallurgie S. 739 entnommen sind, aber ursprünglich aus einer der citirten Abhandlungen

Fig. 292.

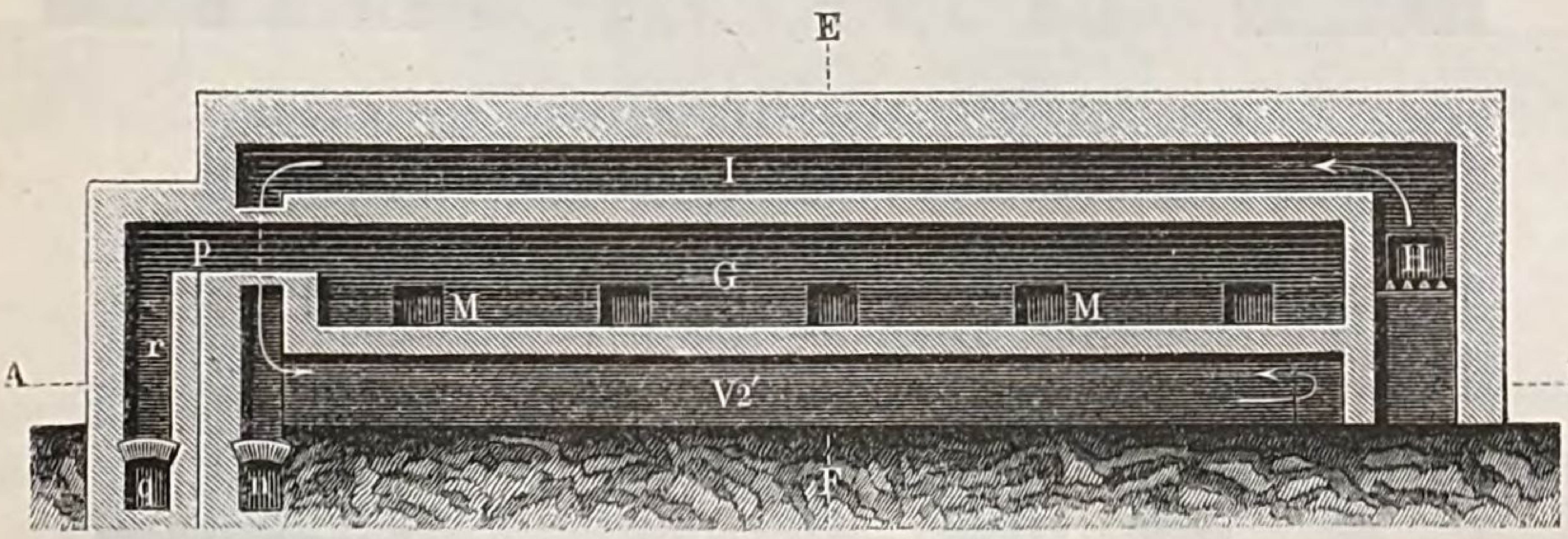


Fig. 293.

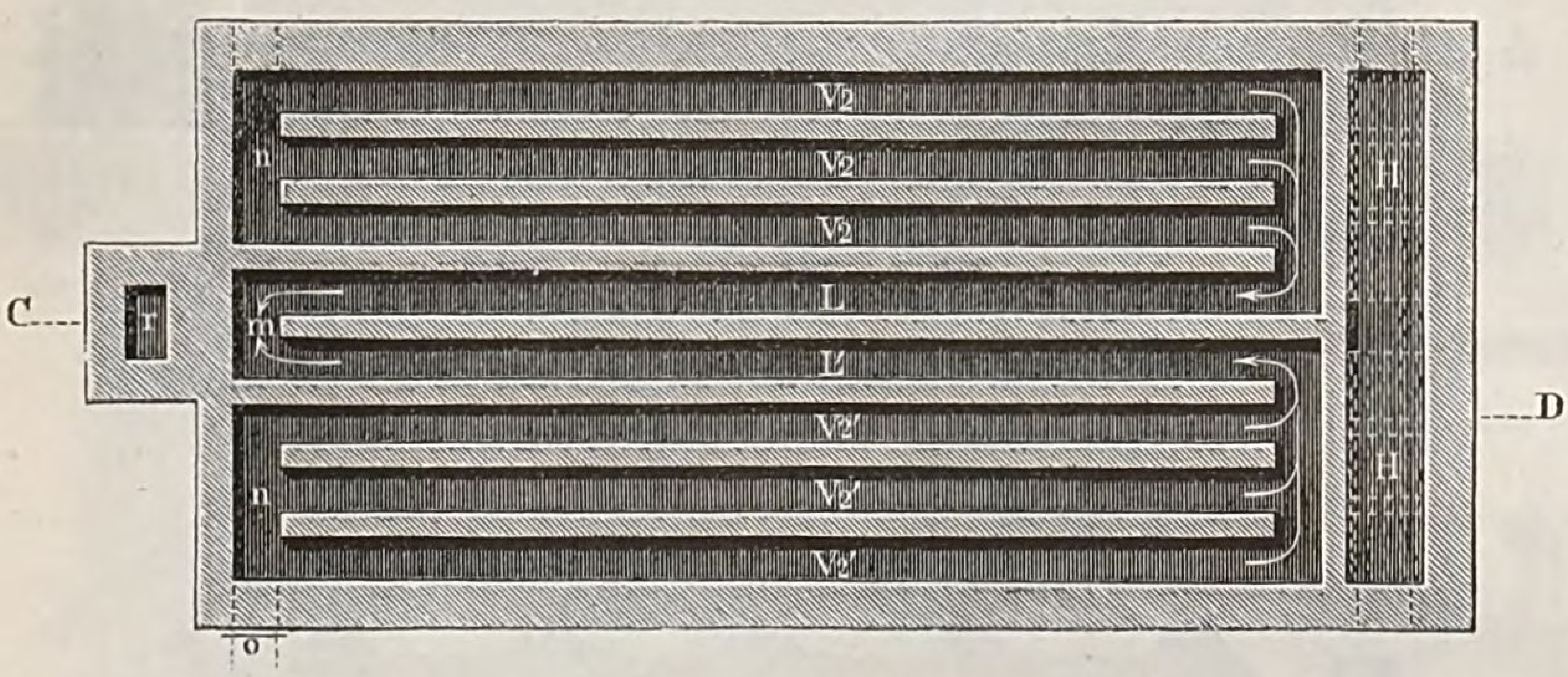
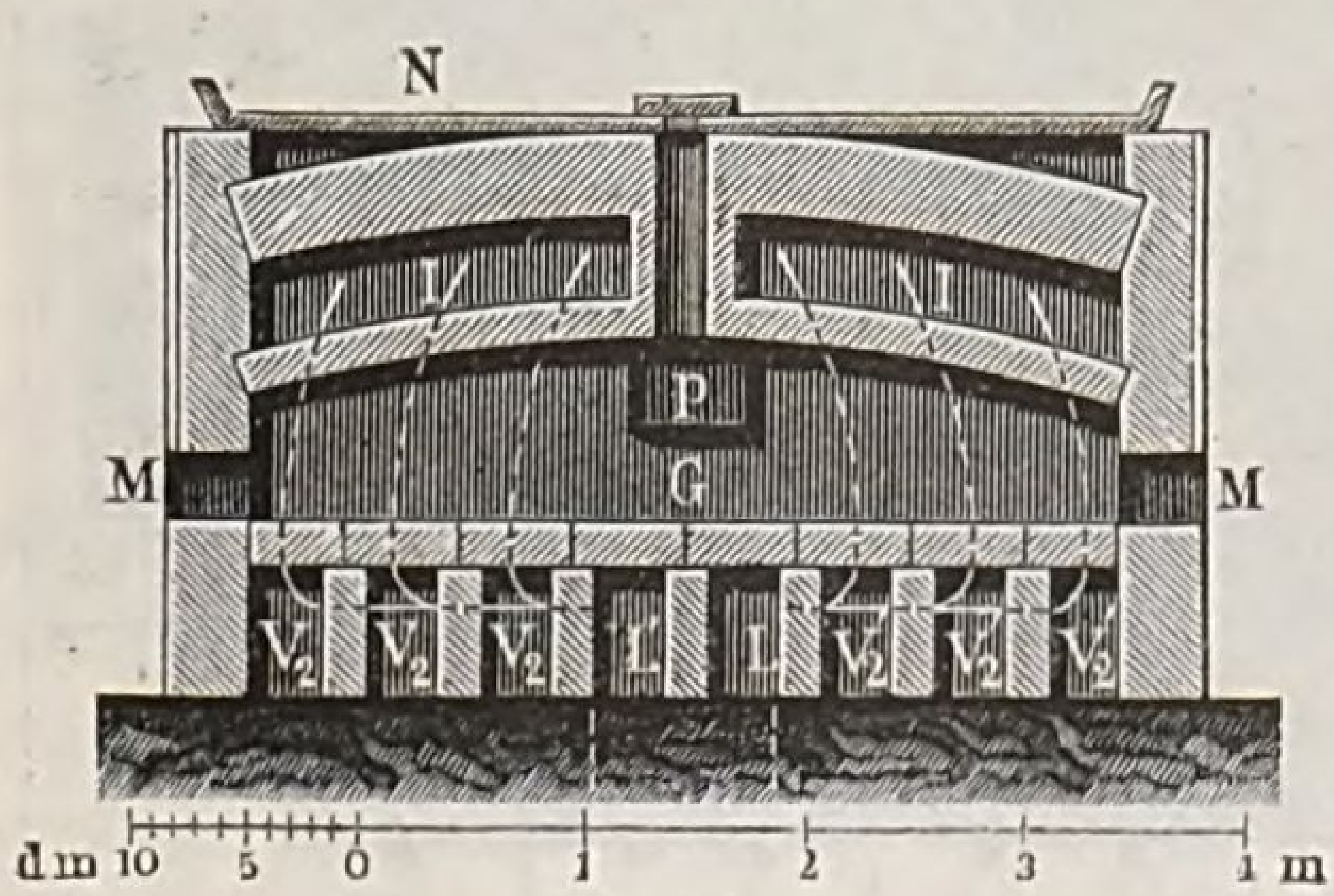


Fig. 294.



des Verfassers stammen) stellen diesen Ofen dar. Die Ofensohle besteht aus einer kreisrunden Pfanne aus Kesselblech *bb*, welche mit Chamottesteinfutter *D* versehen ist, welches letztere den Boden des eigentlichen Röstraumes herstellt. Der Röstraum wird ferner durch die Seitenmauern *mm* und das Gewölbe *n* begränzt; an der einen Seite desselben befindet sich eine Feuerung *C*, deren Flamme über den Heerd weg nach *F* schlägt, von wo sie, zugleich

Fig. 295.

1/96

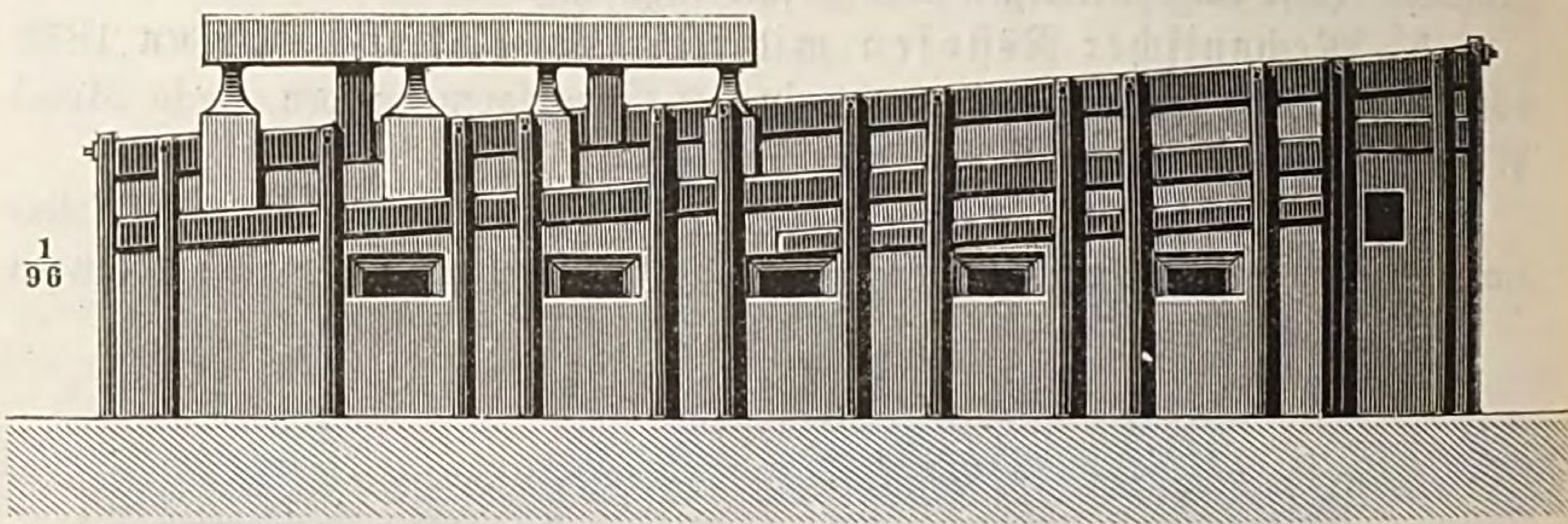


Fig. 296.

1/96

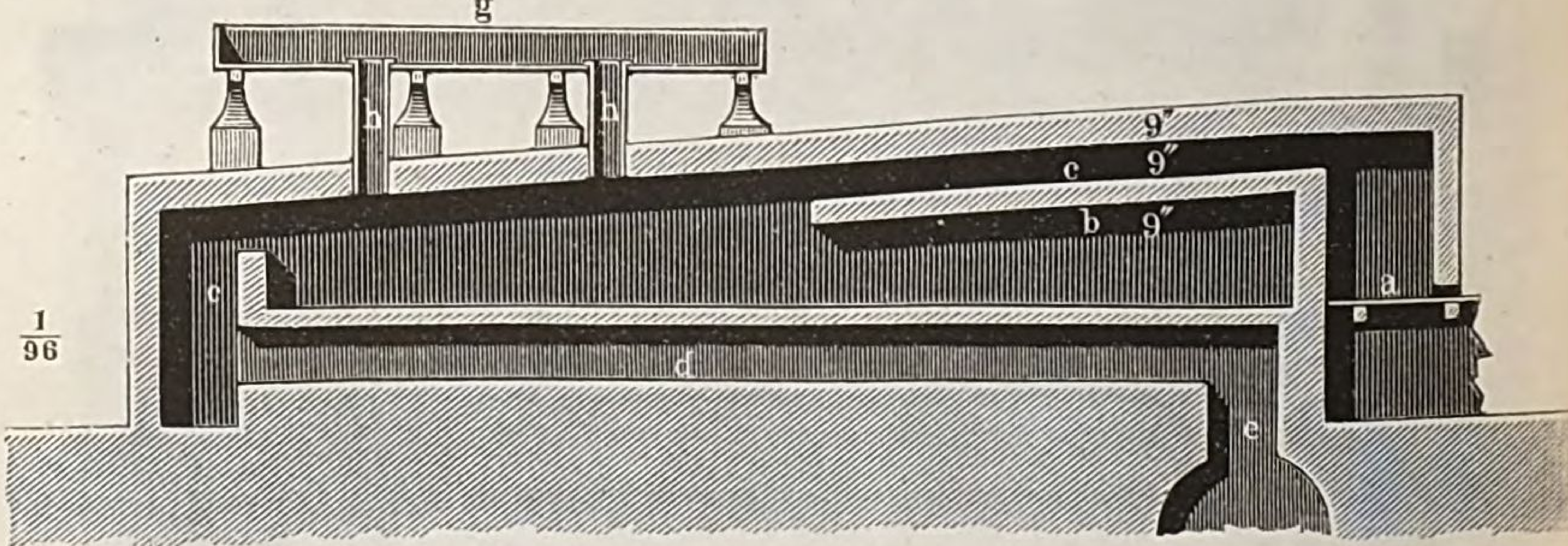
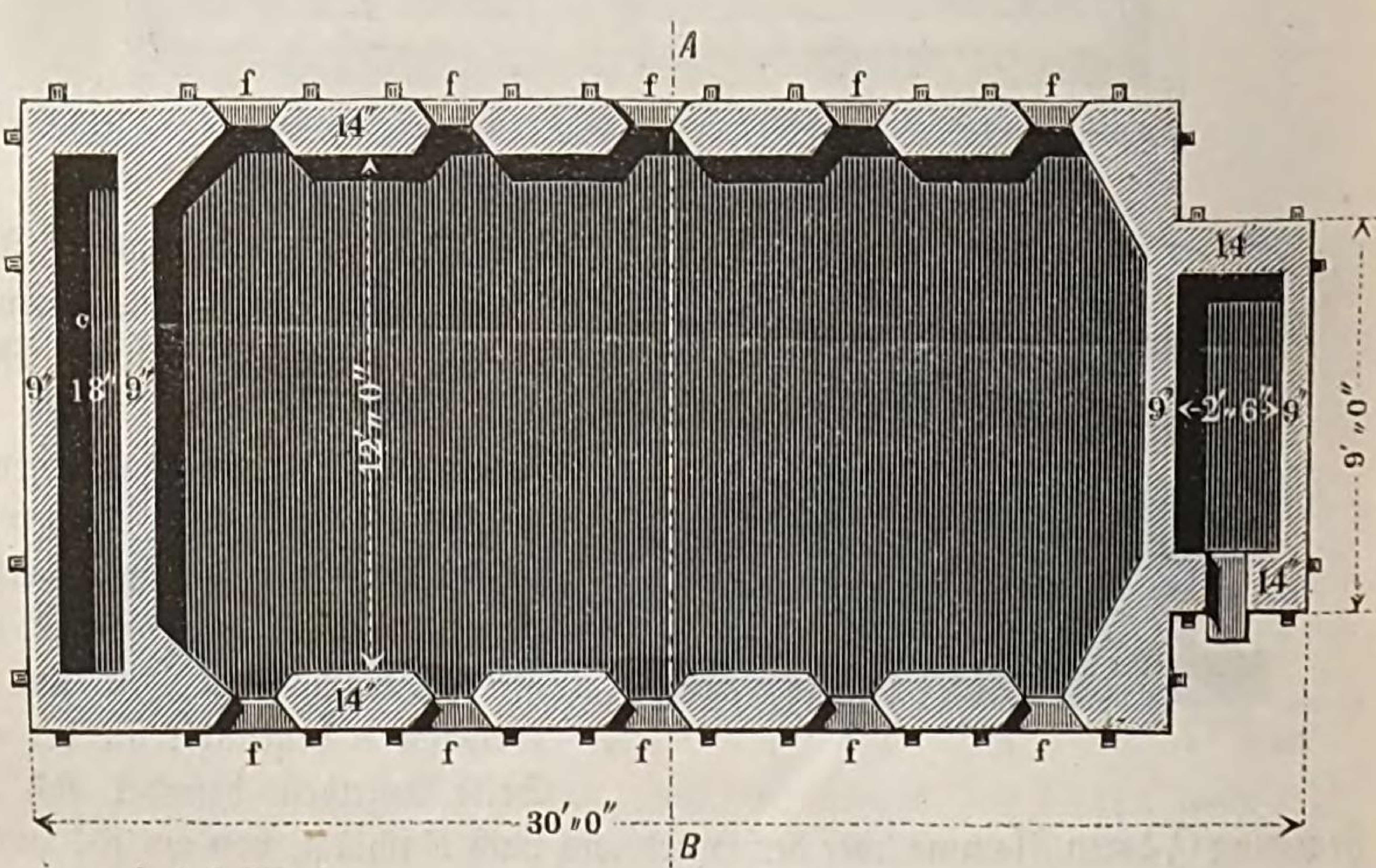


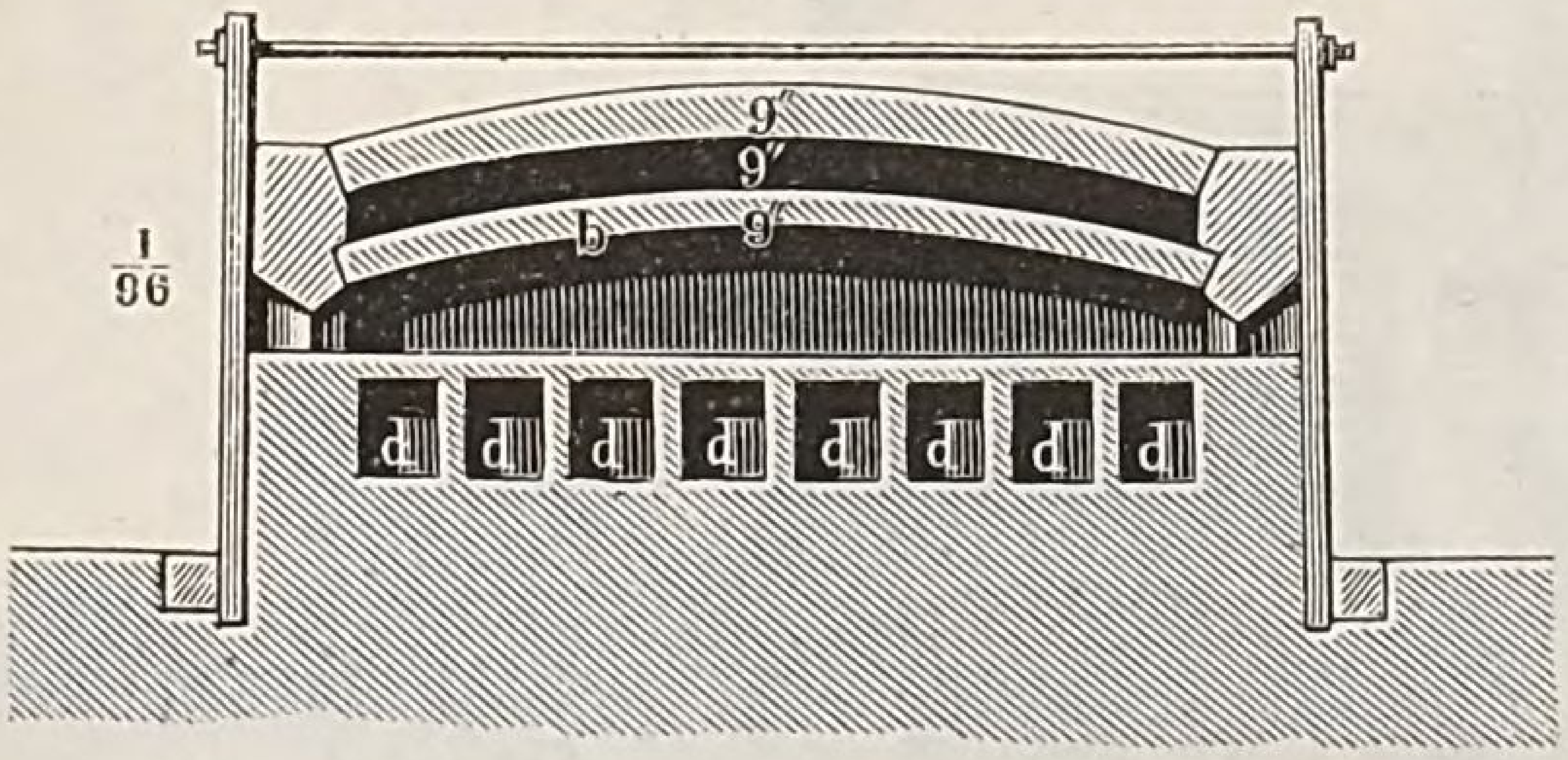
Fig. 297.

1/96



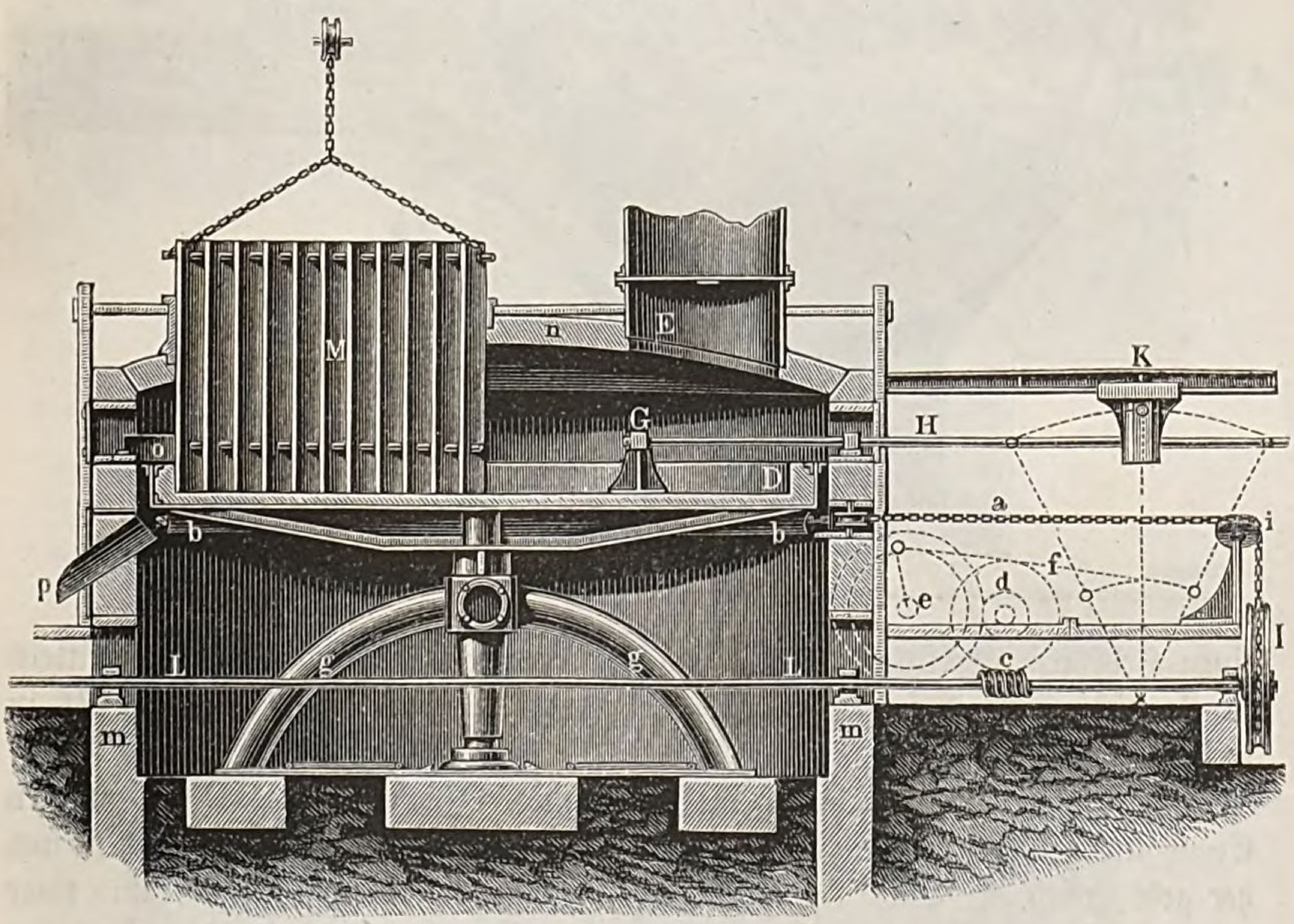
mit den Röstgasen, in einem unterirdischen Kanale nach dem Säurecondensator zieht. Die Pfanne *bb* ruht auf einer stehenden Welle, welche vermittelst der röhrenförmigen Arme *gg*, der zwischen diesen befindlichen Büchse und des Zapfenlagers

Fig. 298.



am Boden ihre Führung empfängt. Sie geht unten in einen Spurzapfen aus, welcher in dem erwähnten Lager läuft; eine kleine, durch die Maschine mit betriebene,

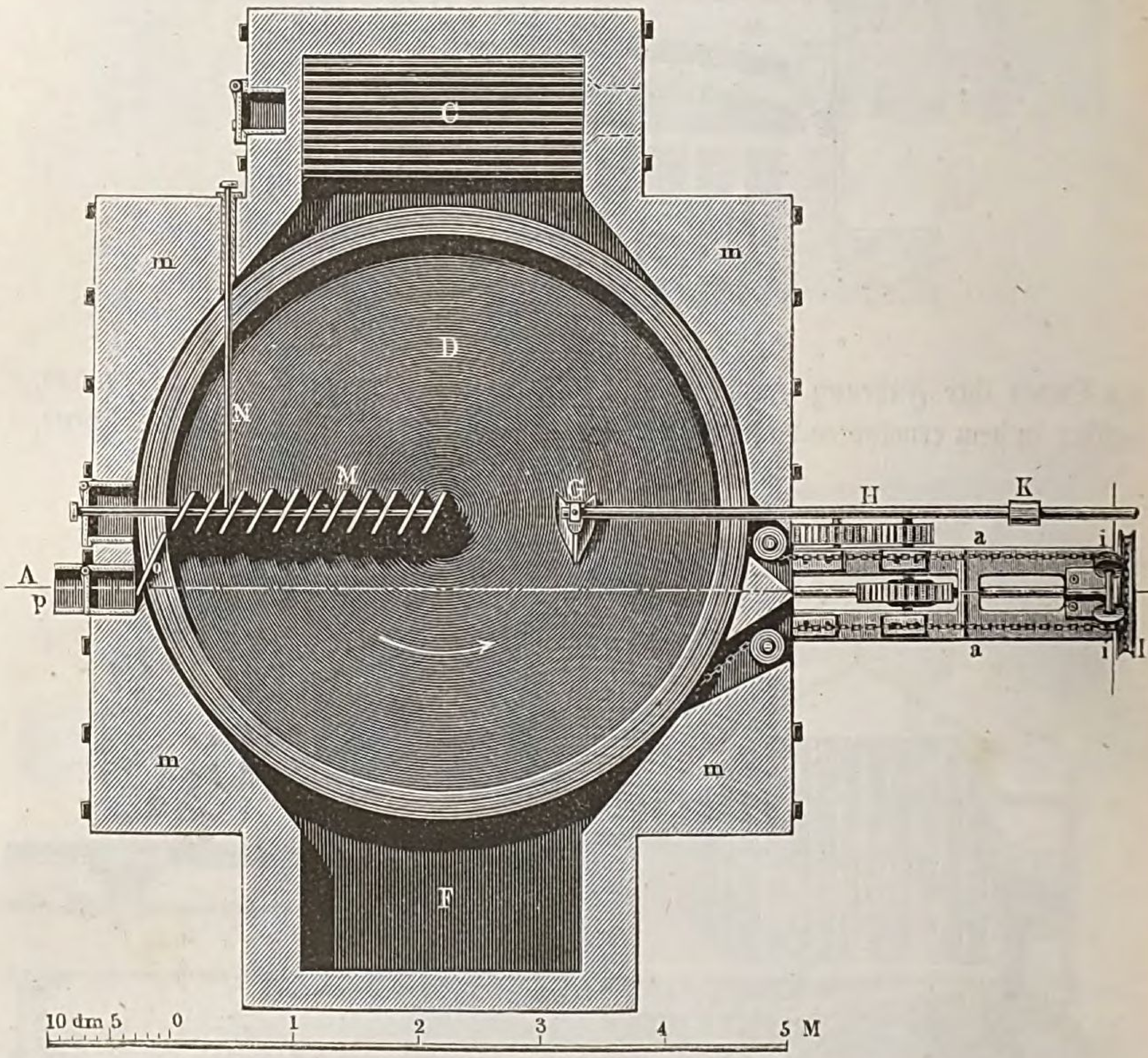
Fig. 299.



Pumpe pumpt fortwährend aus einem Blechgefäße Oel in das Lager ein, dessen Ueberfluß in das Blechgefäß zurückläuft. Die Bewegung der Pfanne um ihre senkrechte Axe erfolgt von der Betriebswelle *L* aus vermittelst einer endlosen Kette *a*, welche über die größere Rolle *I*, die Leitrollen *i i* und in einer unter der Pfanne *g* angebrachten Hohlkehle um diese herum läuft. Von derselben Welle geht die mechanische Bearbeitung der Ofenbeschickung aus, welche durch den in

radialer Richtung langsam hin- und hergehenden, gußeisernen Pflug *G* geschieht. Dieser empfängt seine Bewegung von der Schnecke *c* aus, welche, wie die punktirten Linien andeuten, die Zahnräder *d* und *e* treibt; an dem letzteren befindet sich eine Kurbelwarze, welche mittelst einer Bleuelstange *f* ihre Bewegung auf

Fig. 300.



einen Hebelarm überträgt, der mit seinem oberen, gabelförmigen Ende vermittelst in Coulissen gehender Zapfen das Querhaupt *K* und die Pflugstange *H* in reciproke Bewegung setzt.

Indem sich nun gleichzeitig die kreisförmige Ofensohle in ihrer horizontalen Ebene umdreht, und der an der Stange *H* sitzende Pflug *G* langsam hin und her geht, wird der ganze Inhalt der Röstpost gründlich umgewendet, und zwar sind die Geschwindigkeiten so angeordnet, daß während eines Umganges der Pfanne *b* der Pflug *G* nur einmal vom Centrum zur Peripherie oder umgekehrt vorrückt. Zur Beschickung des Ofens dient ein länglicher Rumpf *E*, welcher in einen Schlitz des Gewölbes eingelassen und für gewöhnlich durch einen Schieber verschlossen ist. Zum Ausräumen des Ofens dient ein System von diagonal zum Ofen, aber parallel zu einander gestellten und fest verbundenen Eisenplatten *M* aus sehr starkem Kesselblech, welche während der Arbeit über dem

Ofen hängen und durch Kette und Gegengewicht balancirt sind. Sie hängen vertikal über einem radialen, durch einen Schieber verschließbaren Schlitz im Ofen-

Fig. 301.

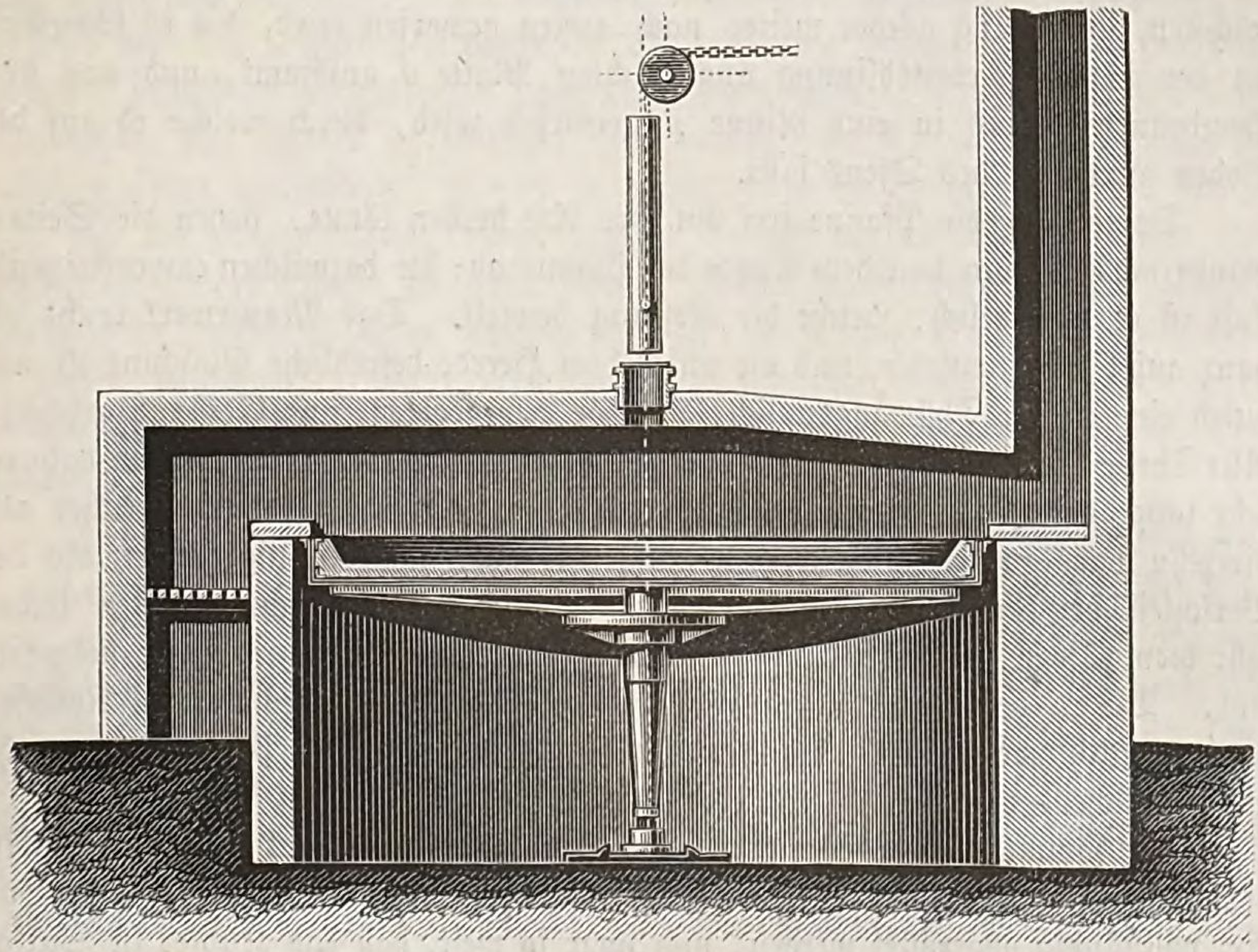
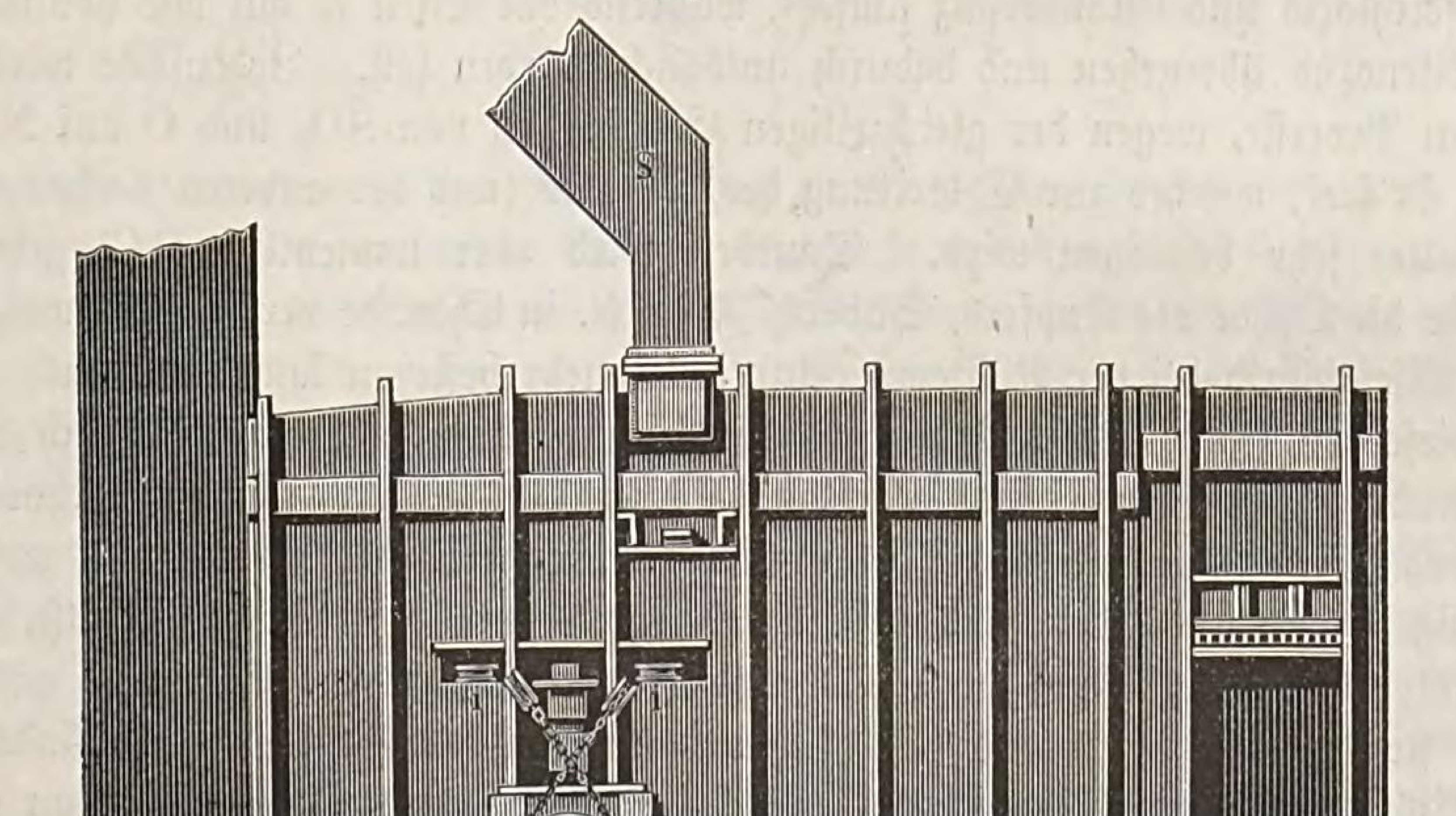


Fig. 302.



gewölbe, welcher eine Fortsetzung des den Rumpf aufnehmenden Schlitzes bildet, und werden durch diesen, wenn es Zeit zum Ausräumen ist, durch das Gewölbe bis auf die Ofensohle niedergelassen. Sie werden dann in ihrer Stellung durch

die von außen eingeschobene Stange *N* festgehalten. Die Figuren zeigen die Ausräumeplatten gerade in Function. Bei der Umdrehung des Heerdes wirft dann eine jede der Platten das ihr zugeführte Röstgut gegen die Peripherie hin in den Pfad der zunächst nach außen stehenden Platte, von welcher es bei der nächsten Umdrehung wieder weiter nach außen geworfen wird, bis es schließlich an der in der Arbeitsöffnung angebrachten Platte *o* ankömmt, und aus dem Heerdrande heraus in eine Rinne *p* geworfen wird, durch welche es auf den Boden außerhalb des Ofens fällt.

Damit sich die Pfanne frei um ihre Axe drehen könne, stehen die Seitenwände *mm* 25 mm von dem Rande der Pfanne ab; die dazwischen emporsteigende Luft ist es namentlich, welche die Röstung bewirkt. Das Mauerwerk reicht bis ganz auf die Hüttensohle, und die unter dem Heerde befindliche Maschine ist nur durch eine eiserne Thür zugänglich, also vor dem Kohlen- und Erzstaub geschützt. Alle Theile der Maschinerie sind außerordentlich stark gearbeitet und halten dadurch sehr lange ohne Reparaturen, ausgenommen der gußeiserne Pflug *G*, welcher alle vierzehn Tage ausgewechselt werden muß, was aber immer weniger kostet, als der Verschleiß der Gezähe bei den Handöfen. Auch die Ausräumungsplatten leiden sehr wenig, weil sie der Wirkung der Hitze immer nur ganz kurze Zeit ausgesetzt sind. Die in den Bede Metal Works befindlichen zwölf mechanischen Röstöfen werden durch zwei Dampfmaschinen von je achtzehn effectiven Pferdestärken mehr als ausreichend versorgt.

Bei sämmtlichen Ofenconstructionen wird derselbe Zweck verfolgt, und ist demnach die Arbeitsweise eine ähnliche. Es soll nämlich in allen Fällen das Erz vollständig abgeröstet werden, und zwar so weit, daß das Kupfer in Sulfat übergeht und wegen der Anwesenheit des Kochsalzes sich sofort mit diesem in Kupferchlorid und Glaubersalz umsetzt, während das Eisen so gut wie vollständig in Eisenoxyd übergehen und dadurch unlöslich werden soll. Jedenfalls wird bei diesem Processe, wegen der gleichzeitigen Einwirkung von SO_3 und O auf NaCl, auch Cl frei, welches zur Chlorirung des Kupfers (und der anderen vorhandenen Metalle) sehr beitragen wird. Daneben wird aber namentlich HCl gebildet, welche die Oxyde des Kupfers, Silbers, Zinks ꝛc. in Chloride verwandelt, während das Eisenchlorid bei der Rösttemperatur nicht mehr bestehen kann, also auch nicht bei dieser entsteht. Die Bildung von Salzsäure wird in Oker absichtlich durch Anwendung von Carnallit statt Kochsalz befördert, weil das in ersterem vorhandene wasserhaltige Chlormagnesium bekanntlich sehr leicht in MgO und HCl zerfällt. Nöthig ist dies jedoch durchaus nicht, da eben schon das bei der Röstung entstehende $CuSO_4$ mit 2 NaCl sich in $CuCl_2$ und Na_2SO_4 umsetzt. Uebrigens entsteht auch stets Kupferchlorür Cu_2Cl_2. Wegen der Flüchtigkeit und Unbeständigkeit der Chlorverbindungen des Kupfers bei sehr hohen Temperaturen darf man nicht über schwache Rothgluth hinausgehen, wobei der in den Abbränden noch etwa vorhandene Kupferkies nur unvollständig abgeröstet und deshalb auch nicht chlorirt wird. Es darf also solcher roher Kupferkies (Halbschwefelkupfer) nicht in irgend erheblicher Menge in den Abbränden vorkommen, wenn man den nassen Extractionsproceß anwenden soll, und sind deshalb Erze mit mehr als 8 Proc. Kupfer, deren Abröstung in den chemischen Fabriken nie vollständig genug geschehen kann,

nicht mehr durch diesen Proceß, sondern durch den Schmelzproceß zu Gute zu machen. In England ist das Verhältniß noch ungünstiger (s. unten).

Vielfältige Erfahrung hat gelehrt, daß ohne Anwendung von Kochsalz, also ohne chlorirende Röstung, es nie auch nur annähernd möglich ist, den Punkt zu treffen, wo das leichter zersetzbare Ferrisulfat schon zerlegt ist, während das schwerer zersetzbare Kupfersulfat noch als solches existirt, also wo das Eisen in unlöslicher, das Kupfer in löslicher Form vorhanden ist. Wenn Eisenoxyd in löslicher Form zurückbleibt, so geht es natürlich in die Laugen über und verursacht bei der Kupferfällung einen großen Verlust an metallischem Eisen zur Reduction der Ferrisalze zu Ferrosalzen. Wenn umgekehrt schon viel Kupfer ebenfalls in unlösliche Form übergegangen ist, so braucht man mehr Salzsäure zu dessen Auflösung. Ganz vermeiden läßt sich eine Bildung von in Wasser unlöslichem Kupferoxyde und Kupferchlorür auch bei keiner Methode der chlorirenden Röstung.

Der Röstproceß wurde von Wedding zu Widnes bei einem Gasflammofen in allen Einzelnheiten beobachtet und beschrieben. Die Röstpost von 2250 Kilo Erz, mit Beimischung von 17 Proc. Salz, wird nach dem Herablassen auf den Heerd auf diesem ausgebreitet und ganz allmälig erhitzt, bis an der Feuerbrücke schwache Rothgluth eintritt; man wendet nach einer Stunde um und überläßt das Erz bei abgeschlossenem Gas sich selbst und der durch die Luftkanäle einströmenden Luft, so daß nach zwei Stunden an der Feuerbrücke kaum noch ein Glühen wahrzunehmen ist. Nach einstündigem Rösten ist von dem Kupfergehalt der Post

mit Wasser	ausziehbar 54 Proc.;	nach 3 Stunden	51 Proc.
„ Salzsäure	„ 38 „	„ „ „	42 „
„ Salpetersäure	„ 8 „	„ „ „	7 „

Nach Verlauf von drei Stunden ist die Post ganz dunkel und wird nun mit einem 7 bis 10 cm breiten Spatel, mit Harke und Kratze gut durchgearbeitet; Nachfeuern sollte dabei nicht mehr nöthig sein, weil schon von Anfang an die Temperatur hoch genug gesteigert sein soll; bei dem Umkrählen der Post, welches mit kleinen Unterbrechungen jetzt regelmäßig geschieht, erhöht sich die Temperatur von selbst durch die chemischen Reactionen, was nach $4^3/_4$ Stunden (vom Anfang an gerechnet) bemerklich wird, bis die Hitze nach $5^1/_4$ Stunden auf dunkle Kirschrothgluth gestiegen ist. Bis zu diesem Punkte entwickeln sich reichlich weiße Dämpfe und blaue Flammenscheine; von jetzt nehmen diese ab, und es ist die Hauptaufgabe des Rösters, darauf zu sehen, daß die Erhitzung des Röstgutes eine gleichmäßige werde und daß nicht einzelne Stellen stärkere blaue Flammenscheine zeigen als andere. Nach $6^1/_2$ Stunden sind diese fast ganz verschwunden, und dieser Umstand, zugleich mit der grünlich grauen Farbe des Röstgutes, sind die praktischen Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Gare. Man zieht jetzt Probe und wenn deren Untersuchung die Beendigung des Röstprocesses ergiebt, so zieht man das (jetzt $6^1/_2$ bis $6^3/_4$ Stunden im Ofen befindliche) Erz aus demselben heraus. Von dem Kupfergehalt sind jetzt

75 Proc. mit Wasser
20 „ „ Salzsäure
5 „ „ Salpetersäure

zu extrahiren. Bei guten Arbeitern dauert das Rösten nur 6 Stunden mit dem Gasflammofen.

Wedding bemerkt, daß der Schwefelgehalt der wässerigen Auszüge continuirlich zunimmt, und daß Proben der gerösteten Erze von verschiedenen Werken beweisen, wie ungleichmäßig der Proceß ausgeführt wird, daß aber bei sorgfältigster Arbeit in der That die besten Resultate erzielt werden. Es ist eben die Aufgabe des Rösters, zunächst das Röstgut zu erhitzen und dadurch die chemischen Reactionen einzuleiten, dann aber dieselben bei möglichst niedriger Temperatur bis zum Ende zu unterhalten und gleichmäßig durch das ganze Erzquantum zu verbreiten. Sehr wesentlich ist es, das Erz nie länger im Ofen zu lassen, als genau erforderlich; dies wird erschwert durch die Höhe der Erzschicht (13 bis 15 cm), welche aber andererseits den Chlorirungsproceß erleichtert, da die in dem, von oben und vom Boden erhitzten, Erze aufsteigenden Gase um so mehr Gelegenheit haben, mit allen Theilen desselben in Berührung zu kommen.

Es liegt auf der Hand, daß der von Wedding beschriebene Röstproceß von der Geschicklichkeit der Arbeiter durchaus abhängig ist, während man bei dem mechanischen Ofen von Gibbs und Gelstharpe sein Augenmerk ausschließlich auf die Feuerung zu richten braucht. In der That ist bei dem so viel gründlicheren continuirlichen Umrühren in dem mechanischen Ofen eine geringere Temperatur erforderlich, welche nie bei Tage sichtbare Rothgluth erreicht.

Zu Oker, wo man ebenfalls Gasöfen mit Unterfeuer und über den Heerd direkt über die Charge zurückkehrender Flamme anwendet, erhitzt man jede Charge von 2500 kg Erz mit 15 Proc. Kalisalz innerhalb vier Stunden zur schwachen Rothgluth, unterbricht dann die Feuerung und krählt ununterbrochen um. In Folge der eingeleiteten chemischen Reactionen steigert sich die Temperatur zunächst noch von selbst, geht aber zu Ende der Röstperiode wieder zurück. Während der „Krählperiode“, welche circa fünf Stunden dauert, werden die Luftschieber der Gasfeuerung geöffnet, um der atmosphärischen Luft Zutritt zu dem Röstgute zu gestatten; nach Beendigung derselben wird das Erz gezogen und der Ofen von neuem besetzt. Alle 24 Stunden werden zwei Chargen gemacht.

I. Das Röstgut, in der Mitte des Röstprocesses entnommen (von einer mit 20 Proc. Carnallit versetzten Post), zeigte:

in Wasser löslich

Cu	1,94	Proc. berechnet als	$CuCl_2$	3,11 Proc.
Ag	0,003	„ „ „	$AgCl$	0,004 „
Fe	0,74	„ „ „	$FeCl_2$	1,68 „
Al_2O_3	0,12	„ „ „	$Al_2(SO_4)_3$	0,39 „
Mn	0,69	„ „ „	$MnCl_2$	1,58 „
Ni	0,20	„ „ „	$NiCl_2$	0,44 „
Zn	1,60	„ „ „	$ZnCl_2$	3,40 „
CaO	2,76	„ „ „	$CaCl_2$	6,27 „
MgO, K_2O, Na_2O		„ „	Sulfate	18,15 „
				35,024 Proc.

in Wasser unlöslich

Cu	4,32	Proc. berechnet als	CuO (löslich in HCl)	5,12 Proc.
			Cu_2S (löslich in Königswasser)	0,29 „
Pb	0,39	„ „ „	$PbSO_4$	0,57 „
Fe	34,49	„ „ „	Fe_2O_3	45,38 „
			$Fe_2(SO_4)_3$	3,27 „
			FeS_2	2,64 „
Al_2O_3	3,30	„ „ „	Al_2O_3	3,30 „
Mn	0,03	„ „ „	Mn_2O_3	0,04 „
Zn + Ni	0,29	„ „ „	ZnO + NiO	0,36 „
CaO	0,45	„ „ „	$CaSO_4$	1,09 „
SO_3	1,86			
S	1,47			
Cl	Spur			
Unlöslich in Säuren				2,96 „
				65,02 Proc.

II. Röstgut nach Beendigung des Röstprocesses entnommen:

in Wasser löslich

Cu	3,86	Proc. berechnet als	$CuCl_2$	8,17 Proc.
Ag	0,005	„ „ „	$AgCl$	0,006 „
Fe	0,60	„ „ „	$FeCl_2$	1,38 „
Al_2O_3	0,17	„ „ „	$Al_2(SO_4)_3$	0,56 „
Zn	1,64	„ „ „	$ZnCl_2$	3,42 „
Mn	0,75	„ „ „	$MnCl_2$	1,71 „
Ni	0,07	„ „ „	$NiCl_2$	0,15 „
CaO	1,60	„ „ „	$CaCl_2$	3,17 „
MgO, K_2O, Na_2O		„ „	Sulfate	20,50 „
				39,066 Proc.

in Wasser unlöslich

Cu	2,57	Proc. berechnet als	CuO . . .	3,18 Proc.
			Cu_2S . . .	0,03 „
Pb	1,17	„ „ „	$PbSO_4$ . .	1,26 „
Fe	34,56	„ „ „	Fe_2O_3 . .	47,91 „
			$Fe_2(SO_4)_3$.	1,02 „
			FeS_2 . . .	1,18 „
Al_2O_3	0,44	„ „ „	Al_2O_3 . .	0,44 „
Zn	0,37	„ „ „	ZnO . . .	0,46 „
Mn + Ni	Spur			
CaO	0,49	„ „ „	$CaSO_4$ . .	1,19 „
SO_3	1,49	„		
Cl	Spur			
S	0,64	„		
Unlöslich in Säuren				3,69 „
				60,36 Proc.

Auch in Bezug auf den Salzzusatz ergiebt sich für den mechanischen Ofen der Vortheil, daß in ihm unter sonst gleichen Umständen nur $7^1/_2$ Proc. Salz nöthig sind, während man mit den Handöfen das Doppelte braucht. In vielen Fällen wird nur ein Theil des Salzes gleich dem Erze zugemischt und noch mehr nachträglich zugesetzt. Bei den Muffelflammöfen röstet man zuerst 9 Stunden mit 12 Proc. Salz und dann mit weiteren 8 Proc. Salz noch 3 Stunden lang.

Bei den combinirten Oefen mit Schutzgewölbe ist das Erzgewicht 2850 Kilo und die Röstdauer 8 Stunden, bei den mechanischen Oefen 5080 Kilo Erz und 9 Stunden Röstdauer.

Gibb giebt folgende Analysen des Resultates der Röstung:

	Gasofen		Muffelofen		Mechanischer Ofen	
	Proc.	Proc. Cu	Proc.	Proc. Cu	Proc.	Proc. Cu
Kupferchlorid	4,03 =	1,90	4,25 =	2,00	6,70 =	3,15
Kupferchlorür	0,32 =	0,20	0,35 =	0,21	0	
Kupferoxyd	1,26 =	1,00	0,88 =	0,70	0,32 =	0,25
Chlornatrium	2,50		3,40		0,90	
Natriumsulfat	13,18		17,40		14,03	
Unlösliches Kupfer		0,15		0,12		0,13
Total Kupfer		3,25		3,03		3,53

Die Hauptsache bleibt immer, daß so wenig Kupfer als möglich in einem in Wasser und verdünnten Säuren unlöslichen Zustande verbleiben solle; in den obigen Fällen schwankt dieses Quantum nur von 0,12 bis 0,15 Proc., und das nur einen kleinen Bruchtheil eines Procentes günstigere Resultat der Muffelöfen soll nach Gibb durch vermehrten Brennmaterialaufwand (50 bis 100 Procent) mehr als compensirt werden. Am günstigsten stellt sich das Verhältniß bei dem mechanischen Ofen, in welchem so gut wie gar kein Kupferchlorür und selbst bei den schlimmsten Erzen selten über 1/4 Proc. Kupferoxyd entsteht. Zu Oker hat sich als Durchschnittsresultat der continuirlich vorgenommenen Proben herausgestellt, daß von dem in den Erzen enthaltenen Kupfer 75 Proc. in Wasser, 20 Proc. in verdünnter Salzsäure und 5 Proc. in Königswasser löslich sind.

Wenn der Kupfergehalt des Pyrites über 4 Procent steigt, so kann man denselben (oder die Abbrände davon) in England durch den nassen Extractionsproceß nicht mehr mit Vortheil verwerthen. Auf den Bede Metal Works sind viele Versuche mit reicheren Erzen gemacht worden, haben aber ergeben, daß schon bei 6 Procent Kupfergehalt das Salz, die Kohlen und der Arbeitslohn zu theuer kommen. Vor allem aber spielt hier ein anderer Umstand mit: bei der in England allgemein üblichen, höchst irrationellen cornischen Kupferprobe wird etwa zwei Procent zu wenig Kupfer angezeigt, was bei einem armen Erze natürlich einen viel größeren relativen Theil des ganzen Kupfergehaltes (oft über die Hälfte) ausmacht, als bei reicheren, und dadurch stellen sich erstere, für den nassen Extractionsproceß vortheilhafter als letztere. Im Unterharz, wo dieser Grund wegfällt, findet man, daß man noch bei einem Kupfergehalt der Erze von bis 8 Proc. den nassen Extractionsproceß mit Vortheil anwenden kann.

Der Schwefelgehalt der Erze soll zum Kupfergehalt in einem bestimmten Verhältnisse stehen, wie schon oben bemerkt; bei 4procentigen Erzen soll der Schwefelgehalt höchstens auf 6 Proc. steigen dürfen; erwünschter und gewöhnlicher ist ein dem Kupfergehalte gleicher Procentsatz an Schwefel. Wenn er dagegen noch weiter herabsinkt, so muß man etwas frischen Pyrit zusetzen. Je höher der

Schwefelgehalt ist, um so mehr Salz muß man zusetzen und um so länger dauert die Röstung.

Die Proben, welche man zur Beurtheilung der Röstung anstellt, sind sehr einfacher Art, was schon darum nöthig ist, weil sie sehr schnell angestellt werden müssen. Man laugt ein bestimmtes Maß des Röstgutes, ohne Abwägen, mit Wasser und verdünnter Salzsäure, ganz wie im Großen, aus, kocht den Rückstand dann mit Königswasser, übersättigt mit Ammoniak und läßt absitzen; die mehr oder weniger tiefblaue Farbe der Cuprammoniumlösung giebt dann schon hinreichenden Aufschluß über den Gehalt der Probe an unlöslichem Kupfer.

Condensation der Röstgase. Bei allen beschriebenen Ofenconstructionen sind diese mit den Feuergasen gemengt, mit Ausnahme der Muffelöfen; doch sind die Röstgase auch in diesen mit Luft so gemengt, daß eine Condensation von starker Säure dabei nicht möglich ist. Zwar wird die Säure aus Muffelöfen immer etwas stärker als aus offenen Flammöfen; es kommt aber darauf wenig an, da ja ohnehin diese Säure nur in ganz verdünntem Zustande zum späteren Auslaugen gebraucht wird. In den Röstgasen sind (neben Sauerstoff und Stickstoff) wesentlich enthalten: schweflige Säure, Schwefelsäure (als Anhydrid), Salzsäure, Chlor und sehr geringe Quantitäten von Metallchloriden. Henderson hatte vorgeschlagen, das Kupfer ganz und gar als Chlorid zu verflüchtigen und in den Condensationsthürmen aufzufangen; dieser Vorschlag hat sich aber als ganz unpraktisch erwiesen. Die geringe Quantität Kupfers (circa $^1/_4$ Proc. des ganzen Kupfergehaltes), welche in die Condensationsthürme übergeht, ist doch nicht verloren, da man die condensirte Säure zur Auslaugung des Röstgutes braucht.

Die Condensation der aus den Röstöfen entweichenden Gase erfolgt in Thürmen ganz ähnlicher Art, wie sie später bei der Salzsäure ausführlich beschrieben werden sollen, also aus Mauerwerk mit Theer und Sand als Mörtel, oder besser aus mit Theer getränkten Sandsteinplatten gebaut und mit Kokesstücken, feuerfesten Steinen u. dergl. gefüllt. Bei Muffelöfen kann man Kokesfüllung anwenden, dagegen bei allen übrigen Oefen muß man die Thürme mit Ziegeln u. dergl. füllen und von vorn herein größer machen, weil sie die Feuergase sowohl als die Röstgase aufzunehmen haben. Ihre Dimension muß sich ganz nach der Größe der Anlage richten; für 12 Oefen genügt ein Thurm von 2,5 m Seite und 12 bis 15 m Höhe im Lichten. Die Ofengase treten unten ein, begegnen einem von oben in den Thurm einlaufenden Wasserstrahle, welcher die Säuren aus ihnen auswäscht und treten oben wieder aus, um in einem Kanal oder Rohr abwärts geführt zu werden und in die Esse zu gelangen.

Die sämmtliche darin condensirte Flüssigkeit (ein Gemisch von schwacher Schwefel- und Salzsäure; die schweflige Säure wird bei der Condensation durch das Chlor in Schwefelsäure übergeführt) wird bei der folgenden Operation, der Laugerei, benutzt und reicht häufig noch nicht einmal aus, um alles Kupferoxyd und Chlorür aufzulösen.

Auslaugen der abgerösteten Mischung. Dieselbe wird in kleinen Wagen (Hunden) mittelst schmalspuriger Eisenbahnen über jeden der Auslaugekästen gebracht und in diese entleert. Das einzige für diese zu Gebote stehende Material ist Holz; die meisten Metalle sind durch die saure Natur der Aus-

laugungsflüssigkeit, Stein, Asphalt 2c. durch Kostspieligkeit und durch die Hitze des Röstgutes ausgeschlossen. Da es aber unmöglich ist, so große Holzgefäße gegen die unumgängliche rauhe Behandlung und die heißen sauren Laugen dicht zu halten, so ist der ganze Boden des Laugereigebäudes mit einer dicken Schicht Asphalt überzogen und nach einer Seite hin geneigt, so daß alle aus den Fugen der Gefäße auslaufenden kupferhaltigen Laugen nach einem Sammelbrunnen ablaufen. Nach demselben Sammelbrunnen leiten thönerne Rinnen hin, welche in den Boden eingelassen sind und in welche die gesättigten Kupferlaugen abgezogen werden.

Die Auslaugekästen selbst sind viereckig, etwa 3,4 m im Quadrat oder etwas größer und 1,2 bis 1,6 m im Lichten tief. Sie sind aus trockenen, gut abgehobelten Bohlen von 75 mm Stärke, welche durch Eckbalken, Schraubenbolzen 2c. zusammengehalten werden. Die Fugen werden durch Zwischenlegen von etwas Mennigkitt vor dem Zusammenschrauben gedichtet, diejenigen des Bodens noch besonders durch getheertem Hanf kalfatert und das ganze Gefäß mit heißem Theer angestrichen. (Zu Oker wendet man ausgebleite Holzgefäße an, deren Kosten sehr hoch und welche jedenfalls vielen Reparaturen ausgesetzt sind.) Auf ihren Boden kommen hochkantige Latten, dann gelochte Thonplatten oder Bretter; auf diesen Losboden wird eine Schicht von gesiebten Schlacken aus den Feuerungen ausgebreitet und zuletzt kommt eine 7 bis 15 cm hohe Schicht von Haidekraut oder Kokes. Zu Oker nimmt man als Filtrirschicht Stroh. Zur Leitung für die Laugen dienen thönerne und Kautschukröhren von 75 bis 100 cm Durchmesser, letztere mit eisernen Quetschhähnen. Um die Laugen von einem Bottich auf den anderen, oder von dem Sammelbrunnen in die Bottiche 2c. zu drücken, sind einfache Injectoren von Thonmasse vorhanden. In jedem Bottich ist ein Dampfrohr zur Erwärmung angebracht.

In jedes Gefäß kommen nun etwa 10 t Röstgut, noch ganz heiß von den Oefen, und werden zunächst mit schwächerer Lauge von früheren Operationen eben bedeckt, welche sich durch die Hitze der Masse selbst erwärmt. Nach ein bis zwei Stunden wird die nun verstärkte und gesättigte Lauge durch ein Zapfenloch unter dem Losboden abgelassen und kommt zur Fällung mit Eisen. Alsdann wird das Zapfenloch geschlossen und die Laugerei mit heißem Wasser fortgesetzt, wobei man schwächere Laugen erhält, welche zunächst auf ein neubeschicktes Gefäß gedrückt werden, wie eben beschrieben. Man laugt gewöhnlich auf diese Weise dreimal aus und bekommt dadurch alles in Wasser lösliche Salz, welches das meiste und reinste Kupfer und 95 Proc. des in den Kiesen enthaltenen Silbers enthält. Dann folgt ein öfteres (bis sechsmaliges) Auslaugen mit der in den Condensationsthürmen enthaltenen, schwachen Säure, oder, wenn diese nicht ausreicht, mit angekaufter, stark verdünnter Salzsäure. Bei mechanischen Oefen ist dies nicht nöthig, weil die Kupferverbindung in ihrem Produkte ohnehin meist in Wasser löslich ist, aber gewöhnlich bei durch Handarbeit betriebenen Oefen. Die Ersparniß von Säure beim Auslaugen ist nicht nur dann von Wichtigkeit, wenn ein Theil derselben angekauft werden muß, sondern selbst wenn genügend Thurmsäure vorhanden ist, weil man mit der letzteren dem Kupfer Arsen und Wismuth zuführt. Die bei Anwendung von Säure entstehenden Laugen enthalten nämlich viele Verunreinigungen, namentlich auch Arsen, Wismuth, Antimon und

Blei, nach Gibb auf 100 Kupfer 5,4 Arsen und 0,3 Wismuth, und werden daher in den meisten Werken besonders behandelt, weil sie ein viel unreineres Kupfer geben.

Hauptregel ist es, jede Lauge nur wenige Stunden auf dem Erze stehen zu lassen; die neun Waschungen jedes Gefäßes sollen mit dem Ein- und Ausräumen nur zwei Tage dauern; für je 5 t täglich erhaltenen Röstgutes braucht man also je einen Kasten, und außerdem noch im Ganzen einige mehr zur Reserve.

Der Rückstand von der Auslaugerei wird nach einigem Abtropfen auf eine Halde gestürzt und später an Eisenhütten abgegeben. Es ist gerade dieser Rückstand, dessen Werth den nassen Kupferextractionsproceß in diesem Falle vortheilhafter als den trockenen macht, da man es gelernt hat, ihn als ein werthvolles Eisenerz zu behandeln, wobei es unter dem Namen „purple ore“ oder „blue billy“ geht. Seine Zusammensetzung geht aus folgenden Analysen von ziemlich typischen Proben hervor:

Eisenoxyd	90,61	95,10
Kupfer	0,15	0,18
Schwefel	0,08	0,07
Phosphor	0	—
Bleisulfat	1,46	1,29
Calciumsulfat	0,37	0,49
Natriumsulfat	0,37	0,29
Chlornatrium	0,28	—
Unlösliches	6,30	2,13
	99,62	99,55
Metallisches Eisen	63,42	66,57

Dieses Erz ist also sehr reich an Eisen, ganz frei von Phosphor und enthält sehr wenig Schwefel; sein geringer Kupfergehalt stiftet durchaus keinen Schaden. Der einzige ihm anhängende Nachtheil ist der Zustand der feinen Zertheilung, in welchem es sich befindet. Man hat, aber ohne pecuniären Erfolg, versucht es mit Kalk einzubinden und in Hohöfen zu verwenden (vergl. oben S. 538); dagegen ist man dahin gekommen, es direkt in seinem pulverigen Zustande zu $^1/_6$ und selbst $^1/_4$ in Gattirung mit anderen, stückigen, Eisenerzen zu verhütten, mit Kalkstein als Zuschlag; man kann sowohl graues als weißes Roheisen daraus erblasen. Die größte Menge dieses Erzes wird jedoch zur Fütterung (fettling) des Bodens und der Seiten von Puddelöfen, an Stelle von Frischschlacken und Rotheisenstein, benutzt, wozu es sich vorzüglich eignet. Seine direkte Umwandlung in Schmiedeeisen und Stahl ist im Großen noch nicht mit Erfolg durchgeführt worden. Zu Oker wird es mit Leichtigkeit bei den dort durchgeführten Hüttenprocessen verwendet, wobei sein geringer Rückhalt an Kupfer noch nützlich verwendet wird; man erhält dort auf 100 Thle. Abbrände etwa 75 Thle. Extractionsrückstände von folgender Zusammensetzung:

Eisenoxyd	79	Proc.
Thonerde	3	„
Magnesia und Alkalien	1	„
Kalk	2,5	„
Schwefelsäure	5,5	„
Unlöslich in Säuren	6	„

Das purple ore wird um so mehr geschätzt, je freier es von kieseliger Gangart ist, und aus diesem Grunde wird das von spanischen und portugiesischen Kiesen stammende dem aus Norwegen kommenden vorgezogen.

Wo man das Kupfer mit schwammförmigen Eisen fällt, wird ein Theil des purple ore zur Darstellung des Letzteren verwendet.

Die Wirkung des Auslaugens geht am besten aus folgender Tabelle von Gibb hervor, welche zugleich den großen Unterschied zwischen den durch Handarbeit betriebenen und den mechanischen Röstöfen erweist:

	Mechanischer Ofen		Handofen	
		Proc. Cu		Proc. Cu
Löslich in Wasser:				
Kupferchlorid	4,16	1,96	3,81	1,82
Kupferchlorür	0	—	0,19	0,12
Kupfersulfat	1,83	0,81	0	—
Ferrosulfat	0,15	—	0	—
Ferrisulfat	0,75	—	0	—
Zinksulfat	2,01	—	1,95	—
Calciumsulfat	1,29	—	1,39	—
Natriumsulfat	9,17	—	11,13	—
Natriumchlorid	0	—	2,64	—
Löslich in verdünnter Salzsäure:				
Kupferoxyd	0,015	0,01	0,33	0,21
Kupferchlorür	0,225	0,18	1,01	0,81
Bleisulfat und Eisenoxyd	nicht best.	—	nicht best.	—
Rückstand (durch Differenz)				
„Purple Ore“	80,40	0,08	77,55	0,11
	100,00	3,04	100,00	3,07

Die Zusammensetzung der Kupferlauge ist nach Gibb in Grammen per Liter:

von Handöfen		von mechanischen Oefen	
Natriumsulfat	144,1	Natriumsulfat	110,9
Natriumchlorid	63,9	Natriumchlorid	4,1
Chlor in Verbindung mit Schwermetallen	67,1	Kupferchlorid	53,2
Kupfer	53,0	Kupferchlorür	0,8
Zink	6,9	Zinksulfat	10,1
Blei	0,6	Bleisulfat	0,8
Eisen	0,5	Ferrosulfat	4,3
Calcium	0,7	Calciumsulfat	5,0
Silber	0,047	Silber	nicht best.

Zu Oker wird der Proceß folgendermaßen geführt. Man laugt das Röstgut in Posten von je 5 t, und zwar zuerst mit der sogenannten Endlauge, welche sich im Verlauf des Processes immer wieder regenerirt, aus. 100 Thle. der letzteren von 1,145 Vol.-Gew. = 18° B. enthielten:

Cu	Pb	FeO	Fe_2O_3	Al_2O_3	ZnO	MnO	CoO + NiO
0,015	Spur	2,14	0,15	0,11	0,06	0,31	0,01

CaO	MgO	Alkalien	Cl	SO_3	As + Sb	Trockensubstanz im Ganzen
0,12	0,52	2,61	2,56	5,89	Spur	14,495 Proc.

Diese Laugen, welche durch die Translocation mittelst des Injecteurs bereits auf circa 50° erwärmt sind, erhitzen sich, sobald sie mit dem Röstgute in Berührung kommen, durch Auflösung der wasserfreien Salze [jedenfalls auch durch die Hitze des Röstgutes selbst] bis nahe zum Siedepunkt und befördern dadurch den Auslaugeproceß. Wenn das Röstgut von der Endlauge vollständig durchdrungen ist, öffnet man den Abflußhahn und läßt so lange frische Endlauge zufließen, als die unten abfließende Kupferlauge noch eine blaue Färbung zeigt. Diese erste Periode dauert 4 bis 5 Stunden und liefert eine Kupferlauge von 1,355 Volum-Gewicht = 38° B. und von folgender Zusammensetzung:

Cu	Pb	Ag	Bi	$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	ZnO	MnO	CoO + NiO
3,71	0,01	0,005	Spur	0,29	4,97	0,58	0,04

CaO	MgO	Alkalien	Cl	SO_3	As + Sb	Summa der Trockensubstanz
Spur	0,27	10,60	12,56	8,95	0,32	42,305 Proc.

Nachdem die erste Laugung beendet ist, läßt man die in den Kokesthürmen gewonnene, vorher mit Dampf zum Sieden erhitzte, verdünnte Salzsäure in die Laugekästen fließen und 24 Stunden darin wirken, zieht sie dann ab und läßt noch eine dritte Laugung mit verdünnter Schwefelsäure folgen, wofür man auf

5 t Erz 125 kg 50gräd. Kammersäure, auf 8° B. verdünnt, und vor Anwendung zum Sieden erhitzt, gebraucht; diese läßt man zwei Tage in Berührung mit dem Erze, jedenfalls so lange, bis die entstandene Kupferlauge neutral reagirt.

Ihre Analyse zeigte:

Cu	$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	ZnO	MnO	Co + Ni	CaO	MgO	Alkalien
0,58	2,13	0,06	0,12	0,02	0,07	0,04	0,62

Cl	SO_3	Summa der Trockensubstanz
0,13	2,39	6,160 Proc.

Die ersten kupferhaltigen Laugen enthalten den größten Theil des Silbers und hält man deshalb dieselben von den später entstandenen Laugen, die ein scheidewürdiges Kupfer nicht mehr ergeben, getrennt.

Das Kupferchlorid löst sich natürlich in der Endlauge sehr leicht; auch das Kupferchlorür wird bei Gegenwart von Chloralkalien in der Wärme ohne Schwierigkeit gelöst; das Kupferoxyd endlich soll durch das Eisenchlorür der Endlaugen in Chlorür und Chlorid umgesetzt und dadurch löslich werden ($2FeCl_2 + 3CuO = Fe_2O_3 + Cu_2Cl_2 + CuCl_2$); aber dies könnte nur durch innige, auf mechanischem Wege bewirkte, Vermischung der Endlauge mit dem Röstgut geschehen und man zieht es deshalb vor, nur etwa 75 bis 80 Proc. des Kupfers mit der Endlauge zu lösen und den Rest durch eine Nachlaugung mit verdünnten Säuren in Lösung zu bringen. Man vermißt übrigens in der Abhandlung von Bräuning eine Andeutung darüber, wie man der Anhäufung von Verunreinigungen in der Endlauge vorbeugt; es wird jedenfalls nur ein Theil derselben verwendet und ein anderer weglaufen gelassen, so daß stets partielle Erneuerung stattfindet.

Fällung des Kupfers aus den Laugen. Es geht dieser Fällung zuweilen noch eine besondere Behandlung zur Gewinnung des Silbers voraus, welche jedoch erst am Schlusse beschrieben werden soll. Die Fällung des Kupfers geschieht jetzt überall durch metallisches Eisen, nachdem die sehr sinnreiche Methode von Gibb wieder aufgegeben worden ist. Es soll deshalb in Bezug auf die letztere auf die ausführliche Beschreibung des Verfassers in Dingler's Journal CCIV, 308 (Wagner's Jahresber. f. 1872, 183) verwiesen und hier das Princip nur mit wenigen Worten angedeutet werden. Das Kupfer wurde durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen, welcher in einem späteren Stadium des Processes erhalten wird; der Niederschlag von Schwefelkupfer wurde in einer Filterpresse gewaschen, gepreßt und in Flammöfen in gewöhnlicher Weise wie ein reicher Stein verschmolzen. Die saure Mutterlauge, welche das sämmtliche Glaubersalz enthielt, wurde in einem Ofen zur Trockniß verdampft, mit Kohlenklein gemischt und in einem anderen Ofen reducirt, wobei eine Schmelze mit 34,86 Proc. Schwefelnatrium und 2,40 Proc. Natriumcarbonat entstand (genaue Analyse a. a. O.). Diese wurde mit heißem Wasser ausgelaugt, die Lösung in systematischer Weise mit unreiner, durch Verbrennung von Kokes erhaltener, Kohlensäure behandelt und dabei einerseits Schwefelwasserstoff ausgetrieben, welcher eben zur Fällung des Kupfers im ersten Stadium des Processes diente, und zweitens eine Lösung von Natriumcarbonat erhalten, welche nach dem Ein=

dampfen und Calciniren als Soda in den Handel ging. Es ließ sich das ganze Verfahren jedoch nur auf die Laugen anwenden, welche durch die mechanischen Röstöfen, also mit einem Minimum von Kochsalzzusatz, erhalten waren, denn bei den gewöhnlichen Laugen würde auf 4 Theile Natriumsulfat 1 NaCl kommen, und dieses Gemisch eine viel zu geringhaltige Soda geben. Dieses sehr geistreiche und in seinen Einzelnheiten genau durchgearbeitete Verfahren war längere Zeit in den Bede Metal Works im größten Maßstabe in Ausführung, ist aber doch wieder aufgegeben worden, theils weil die Kohlensäure zu theuer war, theils weil sich keine Ofensohle construiren ließ, welche den sauren Laugen auf längere Zeit hätte Widerstand leisten können, theils weil die Qualität der erhaltenen Soda zu ungleich war, und endlich weil man das Kupfer nur als Sulfid erhielt und also mit größeren Kosten verschmelzen mußte, als bei der Eisenfällung.

Zu dieser letzteren verwendet man entweder Schmiedeeisen, oder Gußeisen (beide natürlich als Bruch) oder aus dem Rückstande reducirtes „schwammförmiges“ Eisen. Abgesehen von dem letzteren, ist das dünnste Bandeisen am besten, und werden z. B. die Bänder von Baumwollen- und Espartoballen dazu gern genommen. Doch fällt bei leichtem Brucheisen, welches nie so rein ist, als schweres, auch das reducirte Kupfer unreiner aus (vergl. unten). Die Fällung geschieht dann in hölzernen Kästen genau von derselben Art, wie sie zum Auslaugen gebraucht werden, mit Dampfleitung versehen. Sie werden mit dem Brucheisen gefüllt, Kupferlauge darauf gebracht und Dampf eingelassen; die Erwärmung wird fortgesetzt, bis die Probe durch Einhalten eines blanken Eisenstreifens zeigt, daß alles Kupfer gefällt ist. Zu Oker erhitzt man je nach dem Concentrationsgrade der Laugen 2 bis 3 mal zum Sieden; ehe sämmtliches Kupfer ausgefällt ist; der Proceß dauert 1 bis 3 Tage und man rechnet einen Eisenverbrauch vom gleichen Gewichte wie das erhaltene Kupfer, wonach ein großer Theil desselben als Chlorür in Lösung gewesen sein muß. Alle vier Wochen wird das Cementkupfer aus den Fällgefäßen entfernt und abgewaschen.

Nach der Fällung läßt man in einigen Fabriken die Laugen durch ein Haarfilter abfließen, um das fein vertheilte Kupfer zurückzuhalten; das Kupfer wird dann von dem rückständigen Eisen durch Abspritzen mit einem Wasserstrahle, nöthigenfalls durch ein Schwenksieb, Bürsten ꝛc. abgewaschen und in Sammelkästen absitzen gelassen. In anderen Hütten wendet man eine viel zweckmäßigere Einrichtung an, nämlich runde Bottiche mit hölzernem Rührwerk, in deren oberem Theile durch Latten ein ringförmiger Raum für das Brucheisen abgesondert ist; das Umrühren der Flüssigkeit bewirkt dann, daß einmal jeder Theil der Flüssigkeit viel schneller in Berührung mit dem Eisen kommt und daher die Entkupferung viel schneller stattfindet als bei der oben erwähnten Methode; zweitens aber wird auch das ausgeschiedene Kupfer gleich von dem Eisen abgewaschen, kann mit der entkupferten Lauge in besondere Klärbottiche abgelassen, und der Proceß in dem Fällbottich nach Nachfüllung von etwas Eisen sofort ohne Unterbrechung wieder in Gang gesetzt werden.

Ein continuirlich wirkender Kupferfällapparat, welcher aber in der Praxis für den hier vorliegenden Zweck noch nicht gebraucht zu werden scheint, ist von Hauch construirt worden (Dingl. Journ. CCXXIII, 286). Er besteht aus

einem um seine horizontale Axe rotirenden Fasse, welches innen mit Leisten versehen und mit Eisenbohrspänen angefüllt ist; Kupfervitriollauge wird eingelassen und wegen der Rotation des Fasses ziemlich schnell entkupfert, wobei zugleich das Kupfer immer vom Eisen abgespült wird. Durch Combination mehrerer Fässer mit systematischem Einfließen der Lauge in das am längsten in Arbeit stehende kann man es dahin bringen, continuirlichen Zufluß von Kupferlaugen und continuirlichen Abfluß von entkupferten, das Kupfer in Suspension haltenden, Laugen zu bewirken. (Abbildung und genaue Beschreibung a. a. O.)

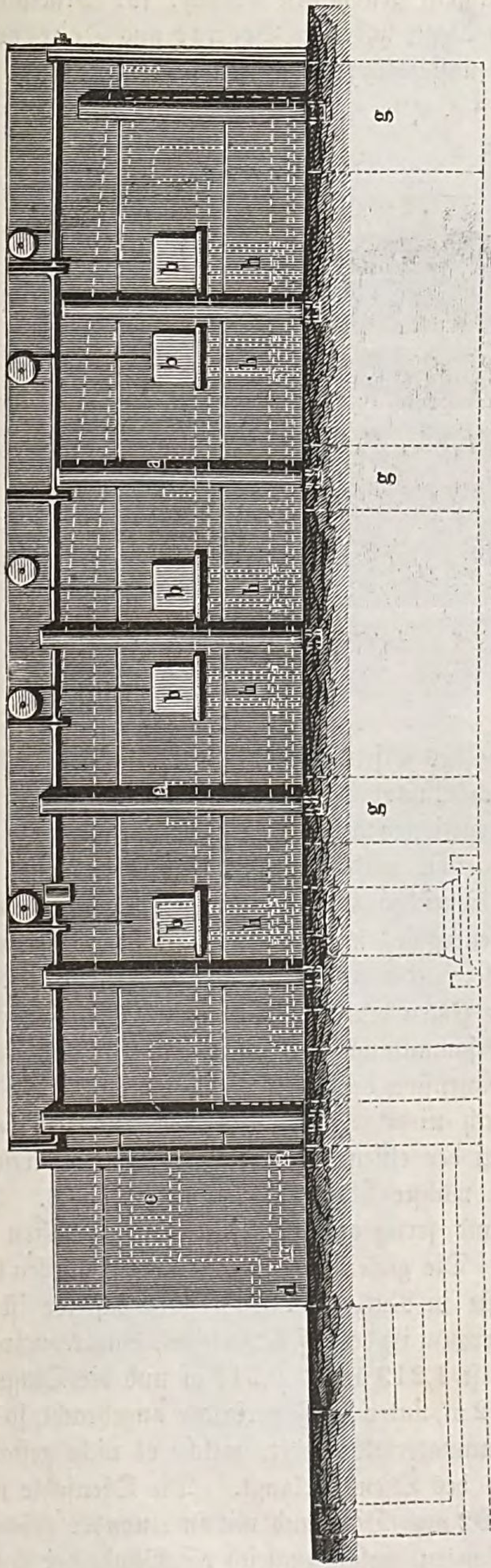


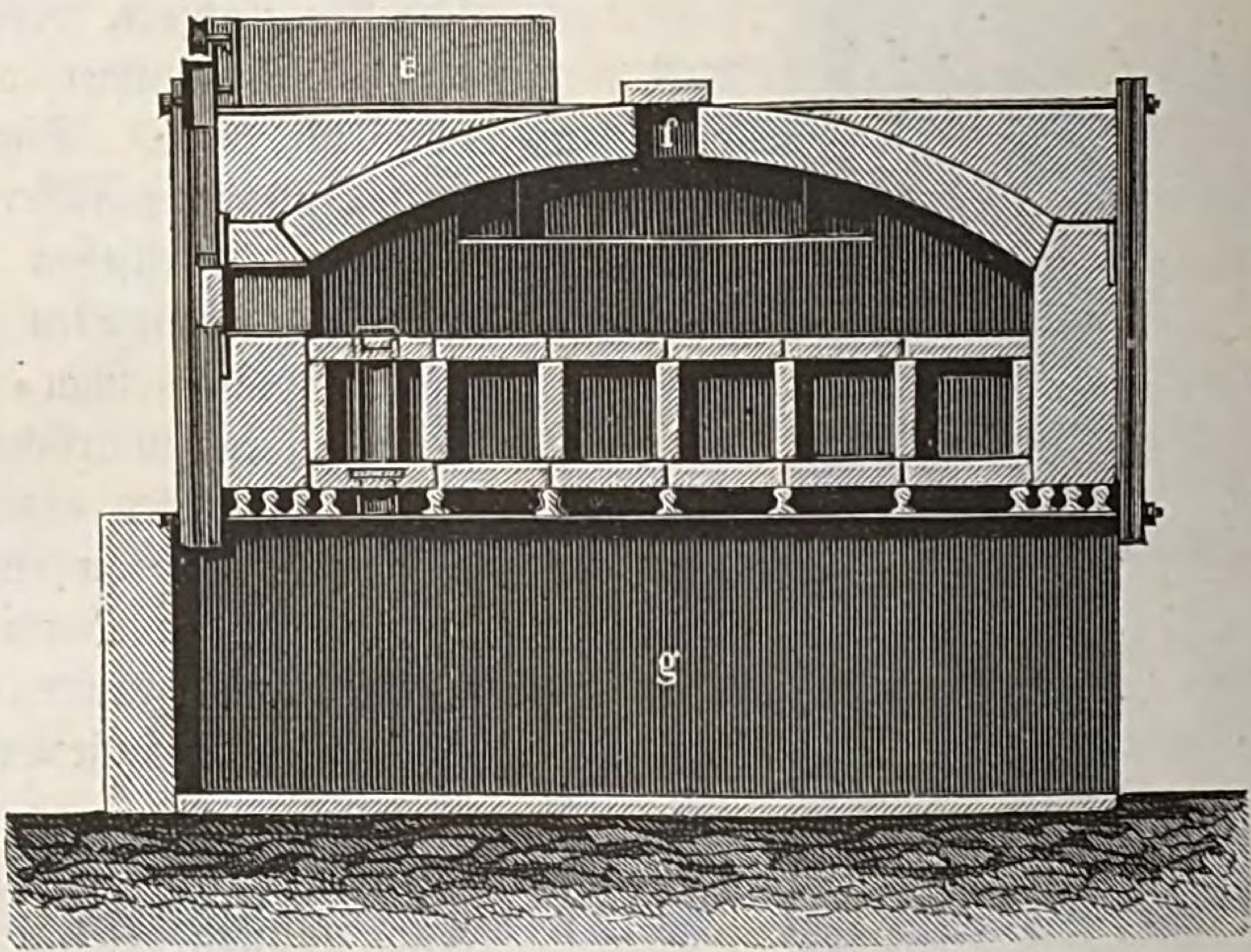
Fig. 303.

Ein anderer continuirlicher Kupferfällungsapparat rührt von Kerpely her (Wagner's Jahrbr. 1877, 165).

Am schnellsten geht der Fällungsproceß vor sich bei Anwendung von „schwammförmigem“ Eisen, welche namentlich auf den Bede Metal Works geschieht. Das zu seiner Darstellung angewendete Verfahren ist von dem Verfasser in Dingler's Journal CCXIX, 325 (Wagner's Jahrbr. f. 1876, 177) beschrieben und der dabei benutzte Ofen abgebildet worden. Das betreffende Produkt wird immer dargestellt durch Reduction von Eisenoxyd mit Kohle bei so niedriger Temperatur, daß das Eisen sich nicht carburiren und nicht schmelzen kann, sondern im fein vertheilten Zustande, als „Schwamm“, bleibt. Diese Methode, welche in der Metallurgie des Eisens und Stahles vielleicht eine große Rolle zu spielen

bestimmt ist (hierher gehören besonders die Versuche von C. W. Siemens) ist in England schon seit 1837 in Angriff genommen worden; für Präcipitation von Kupfer, aber nur auf trockenem Wege, haben es Bronac und Deherrypon 1859 angewendet, und auch für die nasse Kupferextraction führte Gossage noch

Fig. 304.

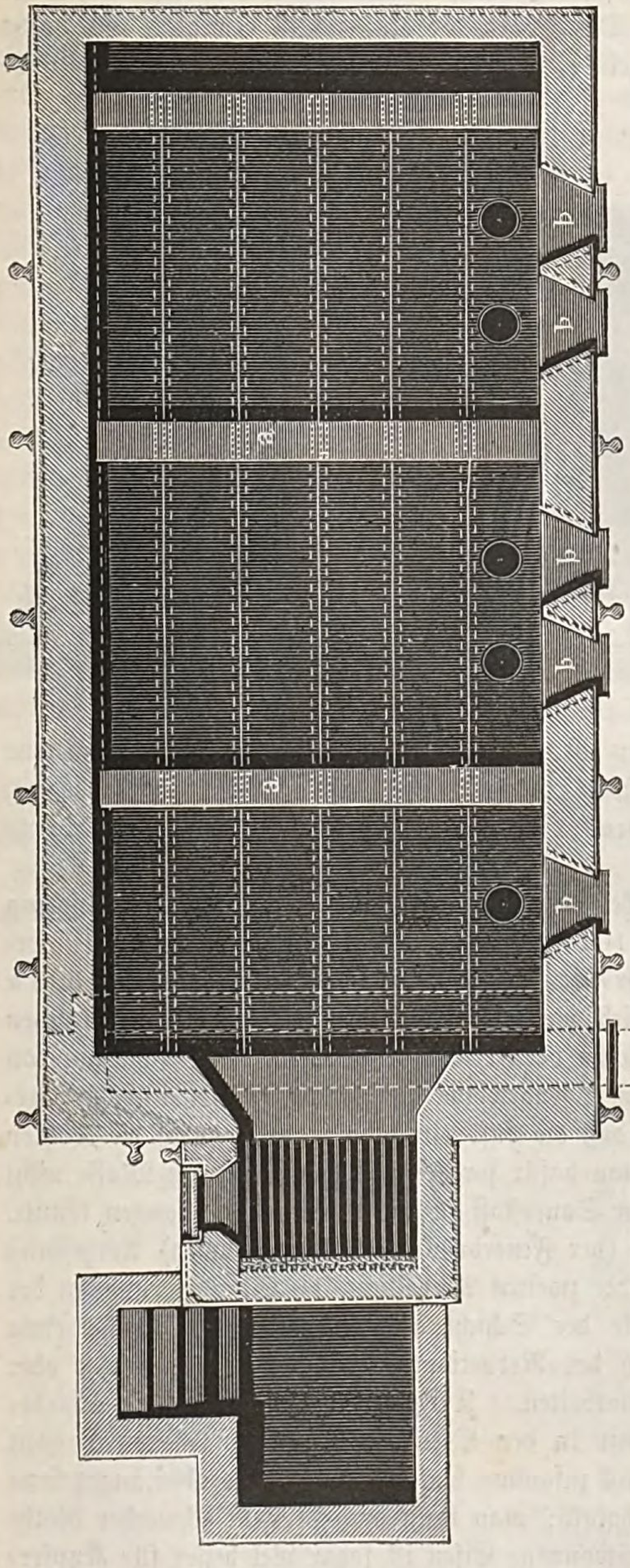


in demselben Jahre die Anwendung des Eisenschwamms ein; auf welche dann Aas 1861 und Bischof 1862 noch einmal Patente nahmen. A. a. O. sind verschiedene vorgeschlagene Ofenconstructionen beschrieben worden.

In der Praxis der Kupferextraction wird nur eine einzige Art Ofen zur Darstellung des zum Präcipitiren dienenden Eisens angewendet. Dies ist ein Flammofen von der Art, daß die Feuergase, nachdem sie direkt über die Charge gegangen sind, unter der Heerdsohle wieder zurückkehren und dieselbe indirect heizen. Die Figuren 303 bis 305 zeigen die Construction des Ofens in allen wesentlichen Einzelnheiten. Die Gesammtlänge des Ofens ist 8,753 m in der Zeichnung, oder 19,144 m. Die Dimension der Arbeitssohle ist 6,695 bis 7 m lang und 2,438 m breit; sie ist durch niedrige, 229 mm hohe Mauern *a a* in drei Abtheilungen getheilt, welche auf der einen Seite je zwei Arbeitsthüren *b b* haben (oder auch die der Feuerbrücke nächste Abtheilung nur eine Thür). Jede Abtheilung wird für sich bestellt, und fertig gemacht; ein Hinüberschaffen von einer in die andere findet nicht statt. Die gußeisernen Arbeitsthüren müssen luftdicht schließen, zu welchem Zwecke sie in Nuthen laufen; ganz dasselbe ist der Fall mit der Feuerthür *c*. Der Feuerraum ist darauf eingerichtet, eine reducirende Flamme zu erzeugen; die Rostfläche ist 1,219 m × 0,914 m und die Träger *d* sind 1,016 m, neuerdings sogar 1,422 m, unter der Feuerbrücke angebracht, so daß man eine sehr tiefe Schicht des Brennmaterials erhält, welche es nicht gestattet, daß freier Sauerstoff in das Innere des Ofens gelangt. Die Ofensohle wird von Chamotteplatten gebildet, von 102 mm Dicke und mit in einander gefalzten Rändern; sie ruhen theilweise auf Mauern, welche zugleich die Wände der untern

Zugcanäle bilden, theilweise auf Eisenschienen. Die Flamme, welche durch

Fig. 305.



die unteren Züge gestrichen ist, steigt dann in einem senkrechten Schachte entlang der Feuerbrücke hinab, und von dort geht sie nach dem Schornstein. Ein Register von Chamottemasse befindet sich in dem abgehenden Zuge; es muß jedesmal geschlossen werden, ehe eine Arbeits- oder Feuerthür geöffnet wird. Ueber das 229 mm dicke Ofengewölbe erstreckt sich eine flache gußeiserne Schale *e*, welche von kurzen Säulchen und Trägern unterstützt wird. Sie dient dazu, das Erz zu trocknen und mit Kohle zu mischen; die Mischung wird von dort nach dem Innern des Ofens chargirt, zu welchem Zwecke gußeiserne Röhren *f*, 152 mm im Durchmesser, durch das Gewölbe hindurch geführt sind. Der ganze Ofen ruht auf Mauerpfeilern *g*, und die Hüttensohle auf der Arbeitsseite muß hinreichend über derjenigen auf der Abfuhrseite erhöht sein, damit man auf der letzteren die Entleerungskästen zwischen den Tragpfeilern unter den Ofen selbst schieben kann. Die Entleerung erfolgt durch eiserne (152 mm) Röhren *h*, welche gerade vor den Arbeitsthüren in jeder Ofenabtheilung von der Ofensohle durch die Züge durch nach unten hin gehen. Die Entleerungskästen, Fig. 306 u. 307 (a. f. S.), sind von Eisen, von rectangulärem Querschnitt und kegelförmig sich nach oben

verjüngend. Der Deckel *a* ist fest, und hat in seiner Mitte eine 152 mm weite Oeffnung mit aufstehender Flansche *b*, durch welche der Kasten mit der Entleerungsröhre verbunden wird. Der Boden des Kastens ist beweglich und dreht sich an der einen Seite um Angeln *c*, während die andere mit Bolzen und Vor-

Fig. 306.

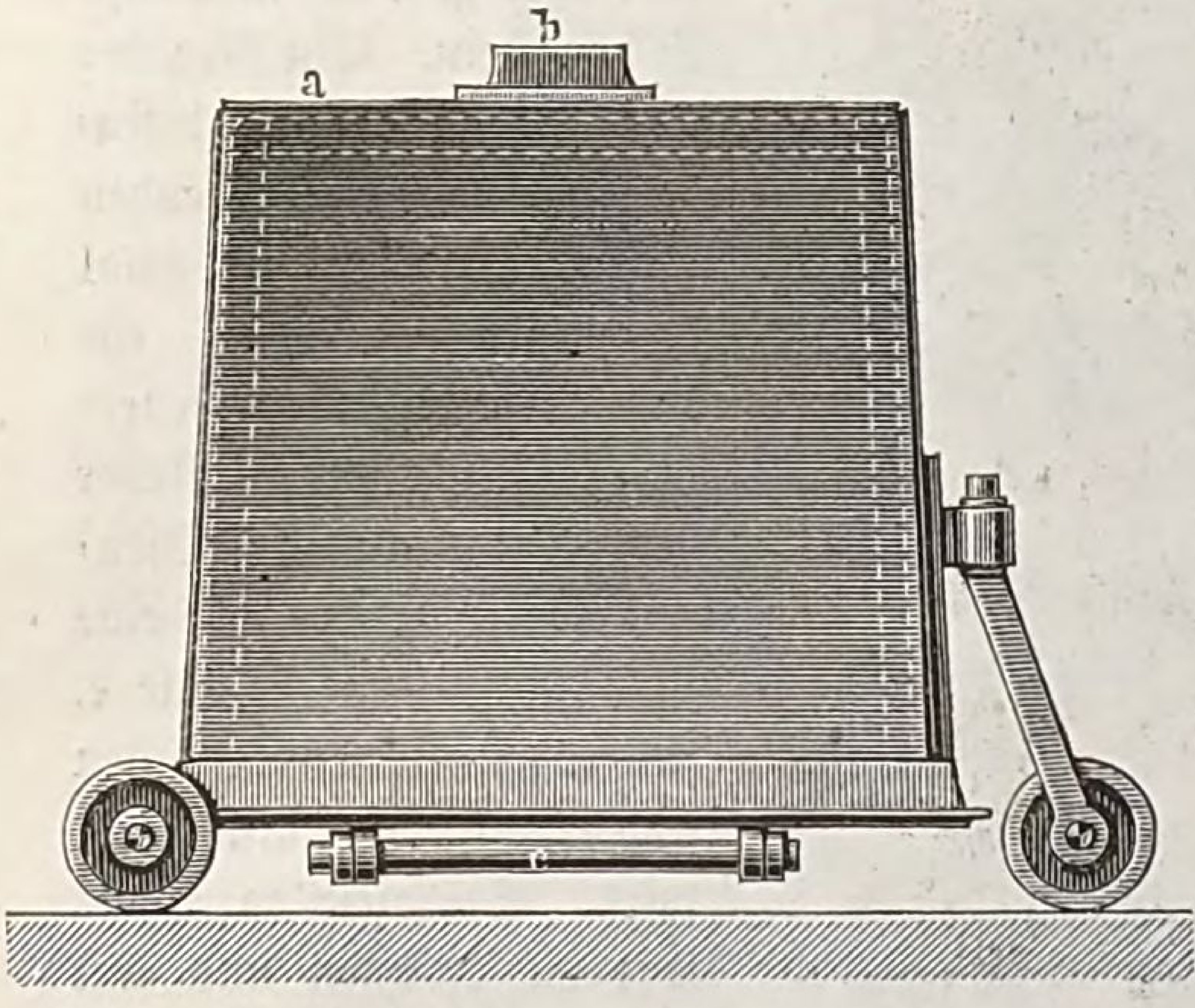
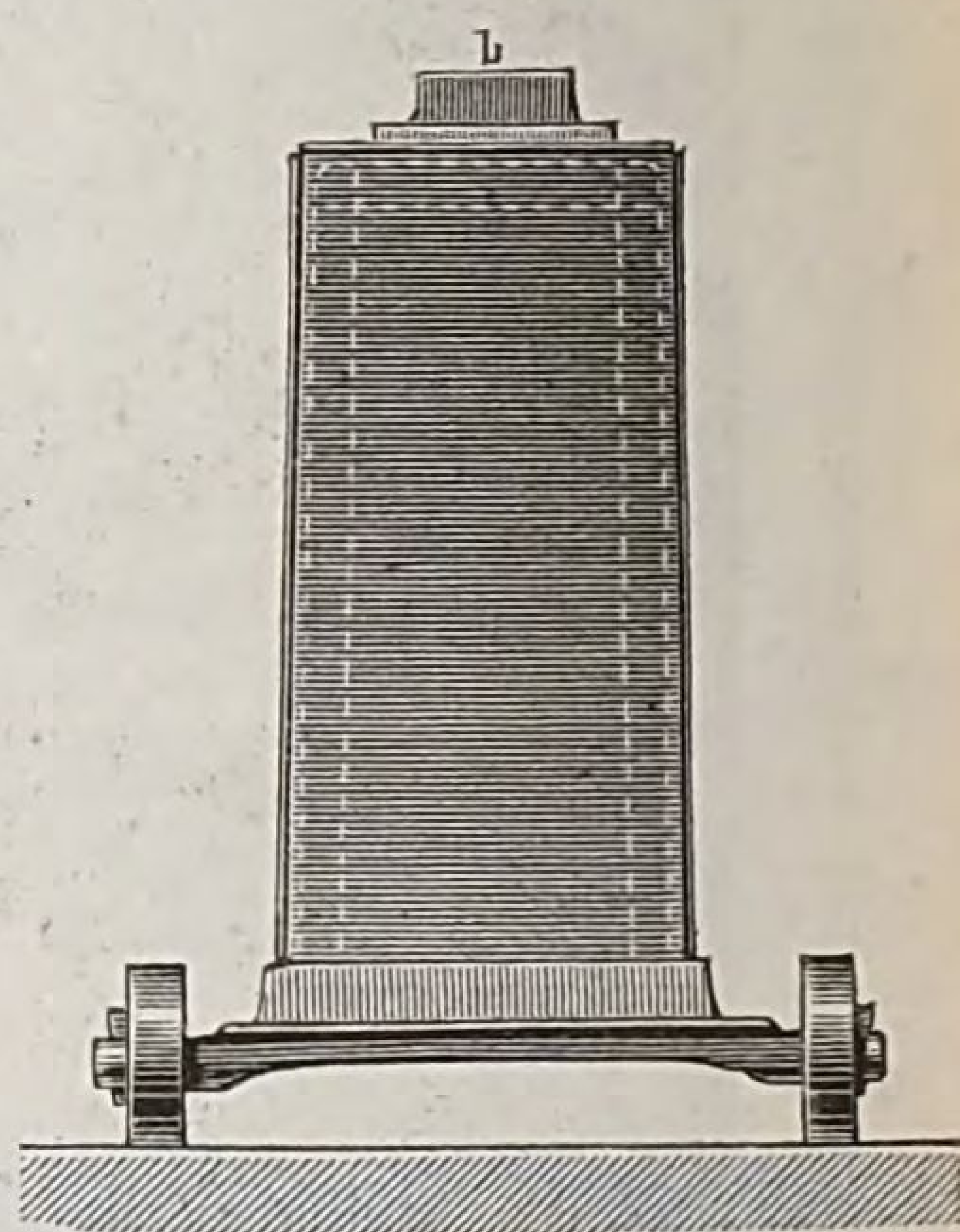


Fig. 307.



steckern zur Befestigung versehen ist. Die Oeffnung im Deckel ist durch eine gußeiserne Platte leicht verschließbar. Das Ganze läuft auf vier Rädern derart, daß sie die Bewegung des Bodens nicht hindern. Der Inhalt jedes Kastens ist 0,340 cbm.

Wenn der Ofen hellrothglühend ist, kann er beschickt werden. Die Beschickung besteht für jede Abtheilung aus 1016 k trockenem „purple ore" (von der Kupferextraction zurückbleibendes, mehr oder weniger unreines Eisenoxyd) und 305 k Steinkohlen, welche durch ein Sieb von 8 Maschen pro Linearzoll (ca. 32 Maschen pro 10 cm) passirt ist. Wie schon oben erwähnt, geschieht die Beschickung von der gußeisernen Schale über dem Ofengewölbe aus. Die Feuer- und Arbeitsthüren werden verschlossen, so daß die Luft einzig und allein durch die Kohlen auf dem Roste eintritt, wobei man dafür sorgt, daß die brennende Masse nicht hohl wird, wodurch unconsumirter Sauerstoff in das Ofeninnere gelangen könnte. Die Reductionszeit in der ersten (der Feuerbrücke zunächst liegenden) Abtheilung beträgt 9 bis 12 Stunden; in der zweiten Abtheilung 18 Stunden und in der dritten 24 Stunden. Die Dicke der Schicht auf der Ofensohle beträgt etwa 152 mm. Man muß während der Reductionszeit jede Abtheilung zwei oder selbst dreimal mit Gezähen umarbeiten. Trotzdem man dabei den Schieber zumacht, kommt doch etwas Luft in den Ofen; aber das Umarbeiten ist ganz unvermeidlich, weil die Masse sonst zusammenbacken würde. Die oben angegebene Zeit bezieht sich auf helle Rothgluth; man kann auch bei sehr schwacher Rothgluth arbeiten, und das dabei gewonnene Eisen ist sogar viel besser für Kupferpräcipitirung; aber da man in diesem Falle um so viel längere Zeit zur Reduction braucht (bis 60 Stunden), so ist es nicht vortheilhaft, in dieser Weise zu

arbeiten. Bei der großen Tiefe der Feuerung braucht man nur 2 oder 3 mal alle zwölf Stunden frische Kohlen aufzuwerfen (circa 15 Ctr. pro 20 Ctr. Erz).

Das Ende der Reduction wird durch Probiren festgestellt. Man nimmt eine kleine Probe, bedeckt sie auf einer Eisenplatte mit einem Ziegelstein, bis sie erkaltet ist, und probirt von dem mittleren (unoxydirten) Theile 1 g mit einer Kupfervitriollösung von bekanntem Gehalte, welche aus einer Bürette unter Umrühren auf den Eisenschwamm laufen gelassen wird; von Zeit zu Zeit nimmt man einen Tropfen heraus und sieht, ob er noch einen Flecken auf einer blanken Messerklinge hervorbringt oder nicht. Nach Beendigung der Reaction in irgend einer der drei Abtheilungen wird der Schieber geschlossen; zwei der Entleerungskästen werden unter den Ofen gefahren, ihre Oeffnungen mit den Ausleerungsröhren durch einen eisernen Reifen und Lehmlutirung verbunden, und die Charge möglichst schnell von den Arbeitsthüren aus in sie hinabgestürzt. Die Kästen werden dann mit dem losen Deckel verschlossen, abgefahren und 48 Stunden dem Erkalten überlassen. Sie werden darauf mit einem Krahn gehoben und die Vorstecker losgeschlagen, worauf der Boden sich um die Angeln dreht und die ganze Masse des reducirten Eisens wegen der nach oben verjüngten Form des Kastens mit Leichtigkeit herausfällt. Der Schwamm wird darauf in einem schweren Kollergange mit 1,83 m im Durchmesser haltenden Läufern fein gemahlen und durch ein Sieb mit 50 Maschen pro Linearzoll (etwa 20 pro 1 cm) gesiebt, worauf es zur Verwendung für die Kupferpräcipitation fertig ist.

Zwei verschiedene Rohmaterialien sind für die Fabrikation des in der Kupferextraction verwendeten Eisenschwamms vorgeschlagen worden, nämlich Pyritabbrände, so wie sie aus den Schwefelsäurefabriken kommen, und das „purple ore“ der Kupferhütten selbst. Aus folgenden Analysen desselben Erzes in beiden Stadien geht der chemische Unterschied derselben deutlich hervor.

	Abbrände	Purple Ore
Eisenoxyd	78,15	95,10
Eisen	3,76	—
Kupfer	1,55	0,18
Schwefel	3,62	0,07
Kupferoxyd	2,70	—
Zinkoxyd	0,47	—
Bleioxyd	0,84	0,96
Calciumoxyd	0,28	0,20
Natriumoxyd	—	0,13
Schwefelsäure	5,80	0,78
Arsensäure	0,25	—
Kieseliger Rückstand . . .	1,85	2,13
	99,27	99,55

Sowohl G. Bischof als Gossage schlugen den Gebrauch der Abbrände direct vor, auf Grund des in die Augen springenden Vortheiles, daß man dabei deren Kupfergehalt ohne die vorherige Mühe der nassen Extraction verwerthet. Leider aber enthielten die Abbrände eine merkliche Quantität Arsenik, wie aus obiger Analyse hervorgeht, und dieses Metall bleibt in dem Eisenschwamm, mischt sich dem Cementkupfer bei und verschlechtert die Qualität des schließlich daraus gewonnenen Feinkupfers ganz bedeutend. G. Bischof sagt zwar in seinem Patente von 1862, daß Arsenik und Blei sich bei der Reduction verflüchtigen. Dies ist aber in der That nur mit dem Blei zum großen Theil der Fall; das Arsen existirt in den Erzen wesentlich in Form von arsensaurem Eisen und Kupfer, welche zu beständigen Arsenmetallen reducirt werden, und in der That enthält das aus Abbränden gewonnene schwammförmige Eisen eine derjenigen der Abbrände selbst fast genau entsprechende Quantität Arsen. Auf der andern Seite bleibt im „purple ore“ nur die unbedeutendste Spur Arsen zurück, und es wird jetzt ausschließlich für Eisenschwamm angewendet. Die folgende Analyse zeigt die Zusammensetzung des daraus in dem oben beschriebenen Ofen auf die beschriebene Weise gewonnenen schwammförmigen Eisens:

Eisenoxyd	8,15	Proc.
Eisenoxydul	2,40	„
Metallisches Eisen	70,40	„
Kupfer	0,24	„
Blei	0,27	„
Kohlenstoff	7,60	„
Schwefel	1,07	„
Thonerde	0,19	„
Zink	0,30	„
Kieseliger Rückstand	9,00	„
	99,62	Proc.

Wenn man schwammförmiges Eisen zur Kupferpräcipitirung anwendet, so thut man dieses unter fortwährendem Umrühren. In manchen Fabriken geschieht dies durch mechanische Rührwerke, in andern durch Handarbeit, in Gibb's Fabrik durch ein Gebläse, welches durch einen Kautschukschlauch in dem Bottich hin und her geführt wird. Am besten dürfte sich dazu ein Körting'sches Gebläse eignen. Man erhält auf diese Weise eine sehr vollkommene Mischung, und das präcipitirte Kupfer enthält nur 1 Proc. metallisches Eisen, mit sehr großer Ersparniß an Raum, Apparaten und Arbeit gegenüber der Arbeit mit Brucheisen. Der größern Billigkeit des Materials und der Behandlung bei Anwendung von Eisenschwamm steht freilich eine größere Verunreinigung des Kupfers durch unreducirte Eisenoxyde und Kohlenstoff gegenüber; die Mehrzahl der Fabriken ist daher bei dem Brucheisen stehen geblieben. Es ist dies natürlich auch eine Frage des localen Preises des Letzteren.

Nach G. Bischof soll bei der Anwendung von schwammförmigem Eisen das Arsen erst nach einigen Stunden präcipitirt werden, während alles Kupfer viel früher ausgefällt und somit nicht arsenhaltig wird. Gibb dagegen behauptet, nach langjähriger Erfahrung im größten Maßstabe, daß er mit Eisen in beliebiger Form oder Kupferlösungen beliebiger Art nie die geringste Spur Arsen in Lösung gefunden habe, sobald sämmtliches Kupfer ausgefällt ist.

Die Zusammensetzung der durch die verschiedenen Fällungsmethoden gewonnenen Kupferniederschläge geht aus folgender Tabelle von Gibb hervor:

	Niedergeschlagen mit		
	Eisenschwamm Proc.	schwerem Brucheisen Proc.	leichtem Brucheisen Proc.
Kupfer	67,50	72,50	67,50
Arsen	0,137	0,306	0,100
Silber	0,011	0,046	0,066
Blei	1,30	2,60	1,74
Eisenoxyd	5,15	4,41	7,56
Kohlenstoff	5,10	—	—
Kieselsäure	3,20	—	—

Zu Oker fand man in dem mit Schmiedeeisen gefällten und bei 100° getrockneten Cementkupfer:

Cu	77,45 Proc.		Co + Ni	0,03 Proc.
Pb	0,63 „		CaO	0,10 „
Ag	0,10 „		MgO + Alkalien	2,71 „
Bi	0,006 „			
As	0,04 „		SO_3	4,58 „
Sb	0,15 „		Cl	1,19 „
Fe_2O_3	6,72 „		Unlöslich in Säuren	0,61 „
Al_2O_3	0,99 „		Sauerstoff und Feuchtigkeit durch Verlust	3,654 „
Zn	1,02 „			
Mn	0,02 „			100,000 Proc.

Dieses Product wird von den Hütten entweder an gewöhnliche (trocken arbeitende) Kupferhütten abgegeben oder in den nassen Extractionshütten selbst verschmolzen. Das aus den wässerigen Lösungen präcipitirte Kupfer, wenn es von dem aus den sauren Lösungen gewonnenen getrennt gehalten wurde, kann

stets direct mit Zusatz von Kalk und Schlacken auf Schwarzkupfer verschmolzen werden, während das Kupfer aus den sauren Lösungen häufig so unrein ist, daß man es unter Zusatz von rohem Erz, auch wohl von Sodarückständen und Schlacken erst auf einen Kupferstein schmelzen muß, welcher erst nach einem zweiten Röstschmelzen Schwarzkupfer giebt, das dann dem gewöhnlichen Flammofenraffinationsproceß unterworfen wird. In anderen Werken aber verschmilzt man den gesammten Kupferniederschlag auf einmal, und giebt ihn gleich als feuchten Brei in den Ofen. Die Schlacken davon, welche 3 bis 10 Proc. Kupfer enthalten, werden noch verwerthet, indem man sie unter Zusatz von Sodarückständen (Schwefelcalcium und Calciumcarbonat) in einem runden (1 m weiten) Schachtofen mit vier Formen auf Stein schmilzt; die Masse sammelt sich in einem Vorheerd, wo der Stein sich von der Schlacke trennt, und die Schlacke (ein Singulosilicat) continuirlich in untergestellte Wagen abfließt. Um solche Oefen, in denen mitunter das Schmelzen durch erfolgte Eisenabscheidungen erschwert oder unmöglich gemacht wird, leicht abbrechen und erneuern zu können, wird der obere Ofenschacht nebst seiner Mantelmauer von eisernen Säulen getragen, wodurch der untere eigentliche Ofenschacht bis zu einer Höhe von 1,5 bis 2 m innerhalb der Trägersäulen ganz freisteht. Der darin fallende Kupferstein enthält etwa 30 Proc. Kupfer und wird auf gewöhnlichem Wege durch Rösten, Schmelzen und Röstschmelzen verhüttet.

Die Oefen zum Verschmelzen des Kupferniederschlages, welche in den nassen Kupferhütten in England angewendet werden, sind Flammöfen von der bekannten, zu Swansea üblichen, Construction (siehe z. B. Stölzel's Metallurgie, S. 221). Nach dem Einschmelzen wird die Schlacke abgeschöpft, und das Kupfer in Sandformen als Schwarzkupfer, „blister copper", abgelassen. Bei Anwendung von Eisenschwamm zur Fällung muß jedoch, weil die vorhandenen Reste von Kohle die directe Darstellung von Schwarzkupfer hindern, die eine Hälfte des Cementkupfers in denselben Oefen calcinirt werden, welche zur chlorirenden Röstung dienen. Dabei wird die Kohle verbrannt und ein Theil des Kupfers oxydirt; das Röstgut wird dann mit der anderen Hälfte des Cementkupfers gemischt und wie oben auf Schwarzkupfer verschmolzen. Dieses wird raffinirt durch Röstschmelzen zur Oxydation von Eisen, Schwefel ꝛc. mit darauf folgender Reduction des entstandenen Kupferoxydes durch Zusatz von Holzkohle oder „Polen" auf die bei der Kupferverhüttung übliche Art und Weise.

Das dabei producirte Kupfer ist rein und zäh, und führt in dem englischen Kupfermarkte einen guten Namen. Seine Reinheit gegenüber dem auf trockenem Wege erschmolzenen Kupfer kann aus folgenden Analysen ersehen werden:

	Kupfer aus dem nassen Processe		Kupfer aus dem trockenen Processe	
			Marke B S.	„Tough" (Hammergar)
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Silber	0,022	0,016	0,035	0,047
Arsen	0,030	0,170	0,105	0,090
Antimon	0	Spur	0,010	Spur
Wismuth	0,006	0,019	0,035	0,130
Blei	0	0,002	—	—

Die völlige Entfernung des Arsens soll gelingen nach einem Patente von Bischof (1862) durch Präcipitation mit schwammförmigem Eisen, nach Down (Patent 1870; siehe auch Dingl. Journ. CCXXIV, 197) durch fast vollständige Neutralisirung der Kupferlaugen mit Kalk, und darauf folgende Fällung mit Eisen, wobei die fremden Metalle in Lösung bleiben sollen (?). Gibb erklärt beide Angaben für völlig irrig (vergl. oben S. 576); aber es ist möglich, daß bei dem Down'schen Verfahren das Arsen schon vorher, nämlich bei der Neutralisation, als Eisenarseniat entfernt wird.

Bei der Anlage einer Kupferextractionsfabrik muß man, um die sehr bedeutenden Massen von festen Substanzen und Laugen leichter transportiren zu können, die Niveauverhältnisse sorgfältig berücksichtigen. Zu Oker, zu Hebburn &c. sind alle Apparate terrassenförmig angeordnet. Die Anordnung zu Oker ist von Bräuning a. a. O. gezeichnet worden. Oben befindet sich ein Beschickungsboden, dem die Abbrände und das Salz durch Hundeläufe zugeführt werden. Daran schließen sich zwei Kollermühlen, von denen jede täglich 15 t Erz und $2^1/_4$ t Salz auf 2 mm Korngröße zerkleinern kann. Durch Hunde wird das Erz den etwas tiefer liegenden Röstöfen zugeführt, welche durch wieder tiefer liegende Gasgeneratoren gefeuert werden. Unterhalb der Röstöfen folgen in drei absteigenden Terrainstufen die Laugereikästen, die Fällkästen für das Cementkupfer, und Reservoire für die Endlaugen, aus welchen sie durch Injecteurs wieder gehoben und zur Auslaugung der Erze von Neuem verwendet werden.

Verwerthung des Natriumsulfates aus den Mutterlaugen von der Kupferfällung.

Wie dies nach Gibb und Gelstharpe geschehen sollte, ist schon oben (S. 569) kurz berührt worden. Bis jetzt läuft überall die saure Mutterlauge in die Flüsse, und das darin enthaltene Glaubersalz geht verloren. Es wurde jedoch in einer großen Hütte eine Zeit lang folgendes Verfahren zu seiner Verwerthung eingeschlagen, bei welchem auch Eisenoxyd im Zustande solcher Feinheit

und Reinheit gewonnen wurde, daß es der besten Eisenmennige gleichkam und auch im Großen als solche verkauft wurde.

Das Sulfat wurde in feinkörniger Form und ebenfalls im Zustande sehr großer Reinheit gewonnen, nämlich nur $^1/_{10}$ bis $^1/_4$ Proc. Kochsalz und nie eine Spur Eisen enthaltend; es wurde auch factisch zur Glasfabrikation verwendet. Das Verfahren war folgendes.

Die saure Mutterlauge von der Kupferfällung wurde in einem Ofen mit Ziegelsohle zur Trockne eingedampft, die resultirende Masse, welche aus Natriumsulfat, Natriumchlorid und Eisensalzen bestand, in einem anderen Ofen schwach geglüht und unter aufrechten Mühlsteinen sehr fein gemahlen; die Masse wurde darauf in einem Muffelofen ganz derselben Art, wie sie zum chlorirenden Rösten angewendet werden, sorgfältig calcinirt, bis sämmtliche Eisensalze auf die höhere Oxydationsstufe gebracht waren. Nach dem Calciniren wurde das Product in einem mit Rührwerk versehenen Cylinder mit Hülfe von Dampf in Wasser gelöst und die Lösung dem Klären überlassen; das Eisenoxyd setzte sich ab und bedurfte nur des Auswaschens, um reine Eisenmennige darzustellen und in den Handel zu gehen.

Die Lösung (wesentlich Na_2SO_4 und $NaCl$ haltend) wurde in Dampfpfannen concentrirt. Dieselben waren cylindrisch, 3,05 m im Durchmesser, 1,83 m hoch, geheizt durch Dampf von 40 Pfd. (2,72 at) Ueberdruck, welcher in einer in 5 oder 6 Windungen um den Umfang der Pfannen herumgehenden und 51 oder 76 mm von derselben abstehenden Schlange circulirte. Das beim Concentriren sich abscheidende Salz wurde durch ein Rührwerk gehindert, sich an dem Boden und den Seiten der Pfanne und um die Schlange herum in Krusten abzusetzen. Das Rührwerk bestand aus einer stehenden, in einem Zapfenlager am Boden der Pfanne rotirenden Welle mit sechs horizontalen Armen. Die Concentrirung wurde bis auf 1,37 bis 1,40 specif. Gew. der Flüssigkeit, je nach deren Zusammensetzung, fortgesetzt; es fand sich dann, daß fast sämmtliches Sulfat ausgeschieden war; die Flüssigkeit mit dem suspendirten Salze wurde in einen Abtropfkasten mit falschem Siebboden abgelassen, das Salz mit etwas kochendem Wasser gewaschen, um die Mutterlauge zu entfernen, und dann in einem Ofen getrocknet, wobei es ein Product von oben angegebener Reinheit ergab.

Dieses Verfahren, welches augenscheinlich ziemlich erheblichen Aufwand an Kohle erfordert, machte sich natürlicherweise nicht bezahlt, als vor einigen Jahren der Preis der Kohlen auf so enorme Weise stieg, und wurde deshalb aufgegeben. Es ist zur Zeit auch noch nicht wieder aufgenommen worden, dürfte aber Beachtung für solche Fälle verdienen, wo Brennmaterial billig und reines Sulfat und Eisenmennige werthvoll sind. Uebrigens dürfte gerade der erste, mit Gibb's Verfahren gemeinschaftliche Schritt, nämlich das Abdampfen der sauren Laugen in einem Ofen mit Ziegelsohle, meiner Ansicht nach zu den technisch schwierigsten Aufgaben gehören, deren Ueberwindung durch eine verbesserte Construction der Ofensohlen ein großes Desideratum darstellt.

Behandlung zur Gewinnung des Silbers. Die kupferhaltigen Pyritabbrände enthalten nach Phillips durchschnittlich 0,0027 Proc. Silber und 0,0001 Gold. Diese Metalle gehen bei der chlorirenden Röstung in Chloride

über und finden sich, wegen der Löslichkeit des Chlorsilbers in Chlornatrium, das Silber großentheils, das Gold wenigstens theilweise, in den durch Extraction des Röstgutes erhaltenen Laugen vor. Um dieses zu befördern, wird sogar von Phillips beim Auslaugen noch besonders Kochsalz zugesetzt. Die Gewinnung dieser Metalle findet nur in einigen Fabriken statt, und zwar nach der Methode von Claudet (1871) und nach der von Gibb (1873). Die erstere, welche auf dem Werke von Phillips zu Widnes noch jetzt ausgeführt wird, beruht auf der Fällung des Silbers aus den Laugen durch ein in Wasser lösliches Jodid als Jodsilber, welches in Lösungen von Chloriden ganz unlöslich ist. Nur die drei ersten Laugen, welche 95 Proc. alles Silbers enthalten (vergl. oben S. 565), werden dazu genommen; die Verdünnung der übrigen Laugen würde die Gewinnung des Silbers aus ihnen unrentabel machen. Man läßt die betreffenden Laugen, ehe sie zur Fällung mit Eisen kommen, vollkommen klären, läßt sie in einen geaichten Bottich ab und bestimmt ihren Silbergehalt genau, indem man ein abgemessenes Quantum Lauge mit Salzsäure und einer Lösung von Bleiacetat versetzt und dann Jodkaliumlösung zusetzt. Der fallende Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, getrocknet und mit einem aus Soda, Borax und feinstem Kohlenstaub bestehenden Flusse geschmolzen; der erhaltene Bleiregulus wird abgetrieben und aus dem Gewichte des erhaltenen Silberkorns auf das Gewicht des in den Laugen enthaltenen Silbers geschlossen. Man setzt nun der Lauge ein zur Silberfällung vollständig ausreichendes Quantum einer titrirten Jodkalium- (oder Jodzink-) Lösung zu, deren Verdünnung so bemessen ist, daß es ungefähr $^1/_{10}$ des Volums der Laugen ausmacht; läßt den Niederschlag absetzen, prüft im Laboratorium, ob wirklich alles Silber gefällt ist, und läßt, wenn dieses der Fall ist, die über dem Niederschlage stehende Lauge nach gehöriger Klärung in die Kupferfällgefäße, wo sie wie andere Kupferlaugen behandelt wird. Die Menge des zur Fällung verbrauchten Jodids ist viel größer, als die der Silbermenge entsprechende, da auch ein Theil des in die Lösung übergegangenen Bleies als Jodblei gefällt wird. Vermuthlich wird das Silber vor dem Blei gefällt; da es aber nicht möglich ist, dem gesammten in der Lösung vorhandenen Silber das zu seiner Fällung nöthige Jodid zuzuführen, bevor es auch mit Bleilösung in Berührung kommt, so erhält man einen sehr viel Blei enthaltenden Niederschlag, welcher nothwendigerweise eine entsprechende Menge Fällungsmittel absorbirt. Die vorzugsweise aus Jodsilber, Jodblei und Bleisulfat (das sich bei der Abkühlung der Lauge mit niederschlägt) bestehende Fällung wäscht man gut mit Wasser aus und behandelt den feuchten Niederschlag, wenn man eine hinreichende Menge davon zusammen hat, in der Wärme mit metallischem Zink unter Zusatz von etwas Salzsäure. Hierdurch werden Jodsilber und Jodblei vollständig, das Bleisulfat theilweise, zersetzt und man bekommt einerseits eine Zinkjodid enthaltende Lauge, welche in einem ihrem Jodgehalt entsprechenden Verhältnisse wieder zur Fällung neuer silberhaltiger Laugen benutzt wird, andererseits einen mit Zinkstückchen vermischten Metallschwamm, welcher folgende Zusammensetzung hat:

Silber	5,95
Gold	0,06
Blei	62,28
Kupfer	0,60
Zinkoxyd	15,46
Eisenoxyd	1,50
Kalk	1,10
SO_3	7,68
Unlöslicher Rückstand	1,75
Sauerstoff und Verlust	3,62
	100,00

und an Silberhütten abgegeben wird. Gewöhnlich wird zu der silberhaltigen Kupferlauge zuerst die von der Reduction des Jodsilbers herrührende Jodzinklösung gesetzt und der letzte Rest des Silbers erst mit Jodkaliumlösung gefällt. Ein gewisser Verlust an dem letzteren ist nicht zu vermeiden, trotz aller angewendeten Sorgfalt. Von dem in den Abbränden enthaltenen Silber gewinnt Phillips auf diesem Wege etwa zwei Drittel, von dem Golde ebensoviel; manche Andere sind jedoch damit nicht zufrieden und haben das Verfahren wieder aufgegeben, wahrscheinlich weil in manchen Fällen bei der chlorirenden Röstung zu viel Kupferchlorür entsteht (seine Menge schwankt von 0 Cu_2Cl_2 auf 6,70 $CuCl_2$, bis auf 0,62 Cu_2Cl_2 gegen 3,75 $CuCl_2$), und bei dessen Gegenwart das Silber unvollständig präcipitirt zu werden scheint, wenn das lösliche Jodid zugesetzt wird. In der Hütte von Phillips wird ganz besondere Sorge darauf verwendet, die Bildung von Kupferchlorür zu vermeiden, und gerade deshalb ist wahrscheinlich das Claudet'sche Verfahren dort erfolgreicher als anderwärts.

Eine bedeutende Verbesserung des Claudet'schen Verfahrens, wenn sie sich bewährt, würde dasjenige vorstellen, welches E. L. Mayer 1877 in England patentirt hat. Man soll nämlich die Kupferlösung mit einer Lösung von Leim und Jodkalium fällen; die Kupferlösung kann höchst concentrirt sein und braucht nur wenige Tausendstel Procent Silber zu enthalten. Nach Absetzen des Niederschlages setzt man zu der Lösung etwas Tannin, worauf noch ein geringer Niederschlag entsteht. Die Niederschläge werden mit verdünnter Säure gewaschen, dergleichen, welche auch zur Lösung der Kupfererze benutzt wird, um die darin enthaltenen Kupferverbindungen zu entfernen. Dann wird der Niederschlag nach Neutralisirung der Säure mit Kalk in einer rotirenden Trommel mit Schwefelalkalien behandelt, so lange, bis alles Jod entfernt ist; die jodidhaltige Lösung wird zur Fällung neuer Silbermengen benutzt, die zurückbleibenden Sulfide von Blei, Silber 2c. aber auf Silber verarbeitet. Der Zusatz von Leim, resp. später Tannin, hat natürlich den Zweck, das sonst ungemein fein suspendirte und dadurch der Gewinnung zum Theil entgehende Jodsilber in einer größeren Masse gelatinösen Niederschlages einzuschließen und mit zu Boden zu reißen.

Gibb's Verfahren beruht auf der von ihm gemachten Beobachtung, daß aus einer schwach silberhaltigen Kupferlösung, welche mit Schwefelwasserstoff

behandelt wird, der bei weitem größte Theil des Silbers schon mit den ersten Antheilen des Schwefelkupfers niederfällt; er unterwirft also sämmtliche Kupferlaugen vor der Behandlung mit Eisenschwamm erst einer solchen partiellen Fällung mit Schwefelwasserstoff. Die Kupferlaugen, entstanden durch Behandlung des Productes der chlorirenden Röstung von Pyritabbränden mit verdünnter Säure, werden in Holzkästen von 3,4 m im Quadrat und 0,92 m Höhe abgelassen und ein Strom Schwefelwasserstoff eingeblasen. Zur Erzeugung des letzteren dient Sodarückstand, welcher in Holzgefäßen von 1,8 m im Quadrat und 1,8 m Höhe auf einem falschen Boden (Bretter mit Ofenschlacken bedeckt) enthalten ist. Aus einem höher stehenden Bottich fließt verdünnte Salzsäure unter dem Doppelboden ein und 0,6 m unter dem Deckel wieder aus, wobei ihr Zufluß so geregelt wird, daß die austretende Flüssigkeit so gut wie gar keine freie Säure mehr enthält. Die Entwickelungskästen brauchen nicht gasdicht zu sein, weil eine Luftpumpe das Gas aus ihnen beständig aussaugt und in die Fällungsbottiche bläst. Zu dem letzteren Zwecke hat das Druckrohr Ventile für jeden einzelnen Fällungstrog, und davon ausgehend ein 76 mm weites Kautschukrohr, welches am Boden des Troges liegt, aber durch eine leichte, an seinem Ende befestigte Stange von dem Arbeiter in dem Troge hin und her bewegt wird. Bei dem großen Ueberschusse an Kupfer ist ein Entweichen von freiem Schwefelwasserstoff gar nicht zu bemerken. Die Fällung wird eingestellt,. wenn so nahe wie möglich 6 Proc. des Kupfers als Sulfid ausgeschieden sind; man erkennt dies, indem man vor und nach der Fällung des Kupfers mit Cyankalium titrirt, was von Knaben ohne alle chemische Kenntniß ausgeführt wird. Gewöhnlich dauert dies 20 Minuten. Während das ohne Abscheidung des Silbers aus den Pyriten gewonnene Kupfer im Durchschnitt 18 Unzen Silber pro Tonne enthält (die Tonne enthält 32 666 ounces troy), findet man nach obiger Operation in dem späterhin durch Eisenschwamm gefällten Kupfer nur noch 2 bis 3, höchstens 4 Unzen Silber pro Tonne. Die gefällten 6 Proc. Kupfersulfid dagegen enthalten 200 Unzen Silber pro Tonne Kupfer. Merkwürdigerweise geben die Laboratoriumsversuche, wobei das gewöhnliche, ziemlich reine, aus Schwefeleisen bereitete Schwefelwasserstoffgas angewendet wurde, lange nicht so günstige Resultate als der Großbetrieb mit dem durch Kohlensäure und atmosphärische Luft sehr verdünnten Gase aus Sodarückstand; es gelingt also zwar im Großen, aber nicht im Kleinen, fast sämmtliches Silber schon mit den ersten 6 Proc. Kupfer niederzuschlagen, und es scheint, als ob gerade die Verdünnung des Gases die Ursache davon wäre. Der Niederschlag ist übrigens sehr voluminös, und man läßt denselben daher, um den Proceß nicht zu sehr aufzuhalten, in den Fällungströgen nur vorläufig absitzen, zieht die klare Lauge ab (zur Fällung mit Eisen) und läßt den Schlamm in besondere Kästen laufen, wo er durch längeres Stehenlassen noch mehr klare Kupferlauge abziehen läßt; er wird dann durch öfteres Decantiren mit Wasser möglichst ausgewaschen und schließlich in einer Needham'schen Filterpresse von ungewöhnlicher Größe ausgepreßt. Das so erhaltene feuchte Sulfid wird nun in einem Flammofen von derselben Construction, wie sie zur ersten chlorirenden Röstung dienen, calcinirt. Man erhält dabei etwa ein Viertel als Kupfersulfat; der Rest ist Oxyd, auch wohl Oxychlorid, und das Silber scheint nach dem Calciniren sämmtlich als

Chlorid vorhanden zu sein; wenigstens ist immer mehr Chlor zu finden, als dem Silber entspricht, was sich leicht erklärt, wenn man bedenkt, daß ein so voluminöser Niederschlag, wie der oben beschriebene, sich im Großen nie vollkommen auswaschen und von Salzsäure oder Chloriden befreien läßt.

Das Calcinationsproduct wurde früher auf Kupfervitriol verarbeitet, indem man es mit Schwefelsäure behandelte, wobei das Silber vollständig im Rückstande blieb; dieser Rückstand enthielt dann 600 Unzen Silber pro Tonne. Weil aber Kupfervitriol nur sehr schwer und zu schlechten Preisen verkäuflich ist, so ging Gibb zu einem complicirteren Verfahren über. Das calcinirte Product wird erst zu einem groben Pulver gemahlen, mit Wasser ausgewaschen und die Kupfersulfatlösung, welche höchstens 1 Unze Silber pro Tonne Kupfer enthält, wie gewöhnlich mit Eisenschwamm gefällt. Der von Kupfervitriol befreite Rückstand (größtentheils Kupferoxyd) wird dann in schwach conischen Holzbottichen auf eine Filtrirschicht von Stroh und Haidekraut gelegt und mit heißer gesättigter Kochsalzlauge systematisch ausgezogen; er enthält nach dieser Behandlung nur noch 3 bis 4 Unzen Silber pro Tonne Kupfer, was man vernachlässigen kann, und wird in den gewöhnlichen Schmelzöfen verhüttet. Die Kochsalzlauge nimmt so gut wie sämmtliches Silber als Chlorid auf, enthält aber, trotz des vorherigen Auswaschens mit Wasser, immer noch Kupferchlorid, vermuthlich durch lösende Einwirkung des Kochsalzes auf Kupferoxychlorid. Diesem unvermeidlichen Kupferchloridgehalte schreibt es Gibb zu, daß die einfachst scheinende Methode zur Abscheidung des Silbers aus der Lauge, durch metallisches Kupfer, als zu zeitraubend aufgegeben werden mußte; es bildete sich jedenfalls zu viel Kupferchlorür. Man fällt also statt dessen die Lösung mit Kalkmilch, welche alle Metalle niederschlägt, und behandelt den Niederschlag (nach dem Auswaschen des Chlorcalciums durch Wasser) mit verdünnter Schwefelsäure, welche das Kupfer auflöst, und nach dessen Auswaschen einen Rückstand von 9 Proc. Silbergehalt (als Chlorsilber), im Werthe von 14100 Mark pro Tonne zurückläßt; dieser wird dann an Silberschmelzereien in Birmingham abgegeben. Das Product besteht außer dem Chlorsilber wesentlich aus den Sulfaten von Kalk und Bleioxyd; es enthält bis 30 Proc. Blei, welches — ebenfalls aus den Pyriten stammend — zugleich mit dem Silber durch die verschiedenen oben genannten Processe geht und sich mit ihm zugleich immer mehr concentrirt. Seine genaue Zusammensetzung ist:

Silber	8,77
Bleioxyd	28,66
Kupferoxyd	3,75
Eisenoxyd	2,61
Kalk	13,67
Schwefelsäure (SO_3)	31,72
Chlor	4,70
Wasser	4,20
Unlöslicher Rückstand	1,40
	99,48

Die Ausführung der beschriebenen Processe ist nicht so schwierig, als es den Anschein hat, weil sämmtliche gewonnene Kupferlaugen einfach in den allgemeinen Fabrikproceß eingehen, und die zu behandelnden Volumina sich immer mehr und schließlich auf ein sehr kleines Maß reduciren. — Aus einer Tonne Pyritabbränden erhält man auf diese Weise etwa eine halbe Unze Silber im Werthe von 2,50 Mark bei höchstens 0,75 Mark Unkosten, entsprechend einem Reingewinn von 1,75 Mark für 1000 kg Abbrände.

Zu Oker ist man nach Bräuning damit beschäftigt, nach ganz analogem Princip das Silber durch partielle Ausfällung mit Schwefelnatrium zu gewinnen. In der früher von Gibb dirigirten Fabrik soll man übrigens in neuester Zeit zu dem Claudet'schen Verfahren übergegangen sein.

Eine neue Entsilberungsmethode ist 1875 von Chadwick und Jardine patentirt worden und wird in Henderson's Fabrik zu Irvine ausgeübt. Man verdünnt dort die Kupferlaugen auf 1,100 bis 1,25 Volumgew. und setzt eine sehr schwache Lösung von Bleizucker dazu, welche allem vorhandenen Silber, Arsen, Antimon und Wismuth zusammen äquivalent ist, weniger dem schon im Pyrit etwa enthaltenen Blei. Gewöhnlich braucht man per Tonne etwa 230 g braunen Bleizucker. Beim Umrühren damit erhält man einen hellgelben Niederschlag, bestehend aus 53 Proc. Bleisulfat, 5 bis 6 Proc. Silbersulfat und 3 Unzen feines Gold auf die Tonne des Niederschlages (etwa $^1/_{100}$ Proc.). Nach gutem Waschen kann man daraus das Gold und Silber durch Schmelzen und Raffiniren in gewöhnlicher Weise gewinnen. Außer der Gewinnung der edlen Metalle gewinnt man noch den Vortheil, ein von Arsen, Antimon und Wismuth freies Kupfer zu erhalten.

Nach einem Patente von Snelus (1875) soll man in die Lösung der Kupferlaugen von der chlorirenden Röstung vermittelst eines Gebläses fein vertheilten Eisenstaub einblasen, und zwar gerade hinreichend, um 19 Proc. alles vorhandenen Kupfers zu fällen; dieses soll dann 80 Proc. alles Silbers, welches in Lösung vorhanden war, mit niederreißen.

Nach Hunt's Mineral Statistics für das Jahr 1874, S. 65, waren in diesem Jahre in Großbritannien vorhanden 22 Kupferextractionswerke auf nassem Wege, welche zusammen 329 000 t Abbrände (entsprechend etwa 450 000 t Pyrit) verarbeiteten. Zwei derselben arbeiteten auf Kupfervitriol, drei gingen bis zur Darstellung von Feinkupfer, die anderen verkauften ihr Erzeugniß an Kupferhütten. Die Gesammtproduction an Kupfer aus dieser Quelle schätzt Hunt (S. 24) auf 9000 t im Jahre 1874.

Ein anderes Verfahren zur Gewinnung von Kupfer aus Pyritrückständen ist von Jetzler beschrieben worden (Dingl. Journ. CCXVII, 478; Wagner's Jahresber. f. 1876, 172). Er verarbeitete Pyrit von Borsa-Bánya (Marmaros, Ungarn), welcher nur 1,01 Kupfer enthielt. Die Abbrände dieses Kieses verwittern sehr leicht beim Liegen an der Luft, und nach dem Absieben des nicht verwitterten Kernes durch ein Sieb mit 10 Maschen auf 1 qcm ist das Kupfer mit heißer verdünnter Salzsäure von 2 bis 3° B. extrahirbar, wobei wahrscheinlich das Eisenchlorid wirksam ist, welches auf die niedrigeren Schwefelungsstufen des Kupfers wirkt, indem es selbst in Chlorür übergeht. Beim Auslaugen erhält

man Lösungen von 16° B., welche neben dem Kupfer noch Silber, Blei, Aluminiumsulfat ꝛc. enthalten; aus ihnen werden die Metalle durch Brucheisen gefällt und der Niederschlag entsprechend seinem Kupfer- und Silbergehalte an ein Hüttenwerk verkauft. Das Verfahren wies dort, ohne Verwerthung der (als Eisenerz augenscheinlich sehr wenig werthvollen) Rückstände einen sehr geringen Reinertrag auf.

Ein anderes Verfahren zur „größtmöglichen Verwerthung von kupferarmen Kiesen“ ist 1873 dem Baron Leithner in Oesterreich patentirt worden (Dingl. Journal CCXI, 349). Man soll die Pyritabbrände, wie sie aus den Schwefelsäurefabriken kommen, in einem an einen Eisenhohofen angebauten, durch das Gichtgas geheizten Röstofen mit 36 Proc. Kalkhydrat zusammenschmelzen, das Schmelzgut (welches bei Schmöllnitzer Erzen durchschnittlich 49,5 Proc. Eisen und 1,1 Proc. Kupfer enthalte) in dem Hohofen auf Roheisen verschmelzen, das nun 2,09 Proc. Kupfer enthalten soll, und dieses Roheisen zur Gewinnung von Cementkupfer verwenden, wobei sein eigener Kupfergehalt mit verwerthet wird. Es scheint dieser Vorschlag jedoch nur im Stadium des Projectes geblieben zu sein, und kann man deshalb über seine praktische Ausführbarkeit nicht urtheilen.

Einige ganz neue englische Patente von Mason (vom 4. und 6. August 1877, Nr. 2984, 2992, 2993) enthalten absolut nichts Neues.

Siebenzehntes Capitel.

Die Fabrikation der rauchenden Schwefelsäure (sächsisches, Nordhäuser Vitriolöl, Oleum) und des Anhydrids.

Es ist schon im ersten Capitel dieses Werkes eine Beschreibung der rauchenden Schwefelsäure gegeben, und dieselbe als eine Mischung von Schwefelsäurehydrat mit Pyroschwefelsäure, $\begin{matrix} SO_2-OH \\ >O \\ SO_2-OH \end{matrix}$ charakterisirt worden, welche Verbindung neuerdings fast ganz rein, als sogenanntes „festes Vitriolöl“ in den Handel kommt, während das gewöhnliche, flüssige, Oleum eine Auflösung davon in Schwefelsäuremonohydrat ist.

Obwohl aller Wahrscheinlichkeit nach das rauchende Vitriolöl gerade die Form ist, in welcher die Schwefelsäure zuerst dargestellt worden ist, und obwohl

noch vor einer Generation dasselbe an verschiedenen Orten, namentlich auch in der Nähe von Nordhausen in Preußisch-Sachsen fabricirt wurde, so hat sich doch neuerdings die Fabrikation desselben nach der früher allein gebräuchlichen Methode ganz und gar auf Böhmen concentrirt, und ist so gut wie ganz in die Hände einer einzigen Firma, Johann David Starck, übergegangen. Der Grund davon lag darin, daß bei dieser Fabrikation der Arbeitslohn einen verhältnißmäßig sehr großen Theil der Kosten ausmacht, und daß sie einen unverhältnißmäßig großen Raum und eine Unmenge von kleinen Apparaten beansprucht, so daß sie nur unter ganz bestimmten Umständen rentabel sein kann. Es sind daher alle anderen, und auch die Fabriken am Harz, eingegangen, welche übrigens nie zu Nordhausen selbst, sondern zu Braunlage und Goslar bestanden und in Nordhausen nur ihr Depot hatten (Kerl-Stohmann, 2. Aufl., IV, 1334).

So lange das rauchende Vitriolöl wesentlich nur zum Auflösen von Indigo gebraucht wurde, fühlte man das Monopol jener Firma nicht sehr; seitdem aber in der Erdwachs- und ganz besonders in der Theerfarbenindustrie, für Alizarin, Eosin rc., große Mengen von rauchender Schwefelsäure verwendet werden, hat man sich mehrfach bemüht, dieselbe auf anderen Wegen zu erzeugen, und ist damit auch zum Ziele gelangt. Man hat sich in zweierlei Richtungen darum bemüht: einmal darum, ob man nicht das Ferrisulfat durch andere, geeignetere Sulfate ersetzen könne, welche beim Erhitzen ihre Schwefelsäure ganz oder theilweise als Anhydrid abgeben; zweitens, ob man das Schwefelsäureanhydrid (als dessen Auflösung in Hydrat man das Oleum ansehen kann) nicht direct durch Synthese gewinnen könne. Diese Methoden sollen später erwähnt werden; zunächst muß aber die bis auf die neueste Zeit allein im regelmäßigen fabrikmäßigen Betrieb ausgeführte Darstellung aus „Vitriolstein“ beschrieben werden, welche darauf beruht, daß Ferrisulfat, $Fe_2(SO_4)_3$, in starker Glühhitze sich in Eisenoxyd, Fe_2O_3, und Schwefelsäureanhydrid, $3SO_3$, spaltet, mit theilweiser Zerlegung des letzteren in SO_2 und O.

Die Fabrikation des rauchenden Vitriolöls aus Vitriolstein.

Sämmtliche frühere Darstellungen dieser Fabrikation sind obsolet geworden durch eine Schilderung von Egid V. Jahn (Wagner's Jahresbericht f. 1873, S. 220), welche hiernach zuerst auszüglich wiedergegeben, und zu der nur einzelne Nachträge gemacht werden sollen.

Die Basis dieses eigenthümlichen Industriezweiges bilden die Przibramer Schiefer der Silurformation, die direct auf den Urthonschiefern aufliegen und von sehr verschiedenem Habitus sind. Entweder schließen sie sich den Urthonschiefern in jeder Beziehung an (taube Schiefer, zum Theil als Dachschiefer benutzt), oder aber sie sind durch einen mehr oder minder reichen Gehalt an Pyrit (1 bis 31 Proc.) und Kohle ausgezeichnet. Die letzteren unterscheiden sich von den übrigen Schiefern des gleichen geologischen Horizontes durch ihre dunklere Färbung und ihr bedeutenderes specifisches Gewicht, was bei ihrer Aufsuchung eine große Erleichterung gewährt. Man nennt sie Alaun- oder richtiger Vitriolschiefer. Sie

treten an den Begrenzungen der Pilsener Kohlenmulde in Lagern von meist bedeutender Mächtigkeit (einige Fuß bis 20 Klafter) und bedeutender Erstreckung auf. Meist werden sie an den Ufern der Flüsse und Bäche angetroffen, wo das Wasser die natürliche Entblößung herbeiführte. Sie machten sich durch ihre besondere Oxydirbarkeit und die häufigen Auswitterungen von Eisenvitriol schon frühzeitig bemerklich, und wo sie mit den beständigeren Schiefern verwechselt wurden, oft in sehr unwillkommener Weise, wie z. B. bei Aufführung eines Eisenbahndammes. Auf dieser Oxydationsfähigkeit des Vitriolschiefers beruht eben die ausgedehnte Verwendung desselben zur Darstellung chemischer Producte, welche notorisch schon im 16. Jahrhundert stattfand und gegenwärtig ihren Culminationspunkt erreicht hat. Bei starkem Aluminiumgehalt, was seltener zutrifft, dient er zur Alaundarstellung, bei geringerem Aluminium- und bedeutenderem Pyritgehalt zur Darstellung von Eisenvitriol und Vitriolstein (Ferrisulfat), woraus sich die Darstellung des Vitriolöles naturgemäß entwickelte. Da die Schiefer der Pilsener Gegend wahre Vitriolschiefer sind, so fristeten die vormals betriebenen Alaunwerke nur kümmerlich ihr Dasein, während daselbst gegenwärtig der beste Rohstoff für die rationelle Vitriolerzeugung gewonnen wird.

Die Pilsener Schwefelwerke werden schon im Jahre 1526 erwähnt. Das rauchende Vitriolöl, Oleum, auch Nordhäuser oder sächsische Schwefelsäure genannt, ist notorisch die älteste bekannte Schwefelsäure und wurde zuerst in Böhmen dargestellt, von wo sich die Fabrikation nach Sachsen und dem Harze verbreitete. Sie hat aber dort schon lange aufgehört und sich nach ihrer Heimath zurückgezogen. Der dreißigjährige Krieg mit seinen Folgen vernichtete die metallurgische und chemische Industrie Böhmens fast vollständig, und erst gegen Ende des vorigen Jahrhunderts begann diese wieder aufzuleben, namentlich um Pilsen und Elbogen herum, wo das reiche Vorkommen fossiler Brennstoffe in unmittelbarer Nähe von Vitriolschiefer die billigste Erzeugung des Rohstoffes und Schutz vor der übermächtigen Concurrenz der englischen Schwefelsäure boten. Die letztere wird zwar in derselben Gegend, ja meist in denselben Fabriken dargestellt, aber das Oleum hat eben seinen besonderen Markt. In Groß-Lukavic wurde schon seit 1778 aus Eisenvitriol Oleum gebrannt, aber nur in geringen Quantitäten (der Centner kostete 50 fl.). Erst im Jahre 1792 wurde diese Fabrikation durch Johann David Starck mit Erfolg aufgenommen. Er verschrieb die ersten Arbeiter aus Sachsen und benutzte als Rohmaterial zuerst calcinirten Eisenvitriol, sodann Vitriolstein, welche aus Altsattel angekauft wurden. Der Mangel an Brennstoff führte zur Anlegung von Werken im Egerthal und im Pilsener Kreise. Die Kolben, Vorlagen und Oleumflaschen wurden aus Waldenburg bezogen, aber schon 1797 eine eigene Thonwaarenfabrik angelegt. Wegen seiner hervorragenden Verdienste um den „niederen Bergbau“ wurde er 1836 in den Adelstand erhoben († 1841) und sein Sohn Johann Anton v. Starck führt die Firma noch fort. 1873 wurden auf den 12 Starck'schen Werken Producte im Werthe von über $4^1/_2$ Mill. fl. erzeugt, davon 60 000 Wien. Centner Oleum. Die gewaltige Starck'sche Concurrenz und das daraus resultirende Sinken der Preise hat allen schwächeren Unternehmern die Arbeit unmöglich gemacht und diesen Industriezweig thatsächlich in jener Hand monopolisirt.

Die Oleumindustrie zerfällt in:

1. die Darstellung des Vitriolsteines,
2. die Oleumbrennerei,
3. die Caput-mortuum-Verarbeitung.

Die Erzeugung des Vitriolsteines geschah früher aus Eisenvitriol- und Alaunmutterlaugen, die vorwiegend Ferrisulfat enthalten (im kleinen Maßstabe ist sie noch in Littmic im Betriebe); gegenwärtig liefert ihn aber hauptsächlich der Vitriolschiefer. Derselbe wird besonders bei Hromic, Littau und Weißgrün bergmännisch gewonnen. Zusammensetzung desselben nach Anthon's Untersuchungen (1842):

	Vitriolschiefer				
	von Weißgrün I	von Weißgrün II	von Darova	von Hromic	von Briza
a) Löslich in Wasser: (Calcium-Magnesium-Ferrosulfat)	1,20	2,80	1,00	1,60	0,80
b) Unlöslich in Wasser:					
Schwefeleisen	12,37	31,53	14,50	11,58	14,33
Eisenoxyd	0,76	2,17	2,42	0,16	0,64
Thonerde	3,50	2,40	2,80	1,20	1,30
Kieselsäure	74,90	55,96	71,21	75,70	73,40
Kohlenstoff	6,09	4,99	6,84	8,40	8,80
CaO, Cu, Se, As_2, O_3 . . Verlust	1,18	0,15	1,23	1,36	0,73
Specifisches Gewicht . . .	2,76	3,15	2,67	2,56	2,85

Die beiden letzten Varietäten enthalten meist Ferrosulfat als wasserlöslichen Bestandtheil.

Nach Anthon darf die Qualität der Schiefer durchaus nicht nach dem äußeren Ansehen, am wenigsten aber nach der Menge der sichtbaren Pyritkrystalle beurtheilt werden. Solche sind gar nicht verwitterbar und können nach vielen Jahren noch aus dem total verwitterten Schiefer unverändert ausgelesen werden. Der Werth des Schiefers beruht lediglich in der Menge des äußerst fein, gar nicht mit bloßem Auge erkennbaren Schwefeleisens, wie dies namentlich die beiden letzten Varietäten documentiren, die so vollständig verwittern, daß sie nach mehreren Jahren nur lockere, kohlenstoffhaltige Kieselsäure zurücklassen. Hieraus folgt,

daß das früher gebräuchliche Rösten der Vitriolschiefer nicht nur nichts nützte, sondern direct schadete, indem dabei eine namhafte Menge Schwefel verbrannte, welche außerdem in Schwefelsäure übergegangen wäre.

Die größte Anlage zur Gewinnung und Verarbeitung des Vitriolschiefers befindet sich zu Hromic. Das Lager ist in einer Mächtigkeit von 20 Klaftern constatirt; die Ueberlagerung von Dammerde, Schutt u. s. w. beträgt 11 Klafter. Das disponible Abbauquantum beläuft sich auf 189 Mill. Centner Erz; 1835 bis 1871 wurden hier 13 Mill. Centner gefördert. Das Erz wird auf Halden von 9 Klafter Höhe gestürzt, indem die mit einem Steinbrecher möglichst gleichförmig zerkleinerten Erze terrassenförmig aufgestürzt werden; darüber und an den Seitenwänden laufen Rinnen zur Wasserzuleitung. Um den der Verwitterung förderlichen Luftzutritt zu vermehren, läßt man bei der Ausführung der Halden senkrechte und wagerechte Canäle. Die Verwitterung dauert im Durchschnitte drei Jahre; da man seit Jahren viel mehr Erz als nöthig aufstürzte, so bekommt man immer Laugen von höchster Concentration.

Beim Liegen an der feuchten Luft verwittern die Erze und erhitzen sich; der Pyrit oxydirt sich zu Ferrosulfat und endlich zu Ferrisulfat, neben dem sich auch etwas Aluminiumsulfat bildet. Diese Salze, sowie die präexistirenden löslichen Bestandtheile, werden durch Wasser aus den oben erwähnten Rinnen ausgelaugt. Die braune Lauge, welche durchschnittlich 18° B., mitunter bis 23° B. zeigt, verweilt einige Zeit in dem Laugenbottich, wo sie durch den Luftzutritt etwas abdunstet und sich höher oxydirt. Sie wird nun in den Sudhütten in gedeckten, gemauerten Pfannen mit Oberfeuer auf 40° B. concentrirt; die Aschen- und Rußtheilchen lagern sich in Absatzgefäßen ab und die klare Lauge wird weiter in Eisenkesseln bis zur Syrupsdicke eingedampft. Man läßt sie dann auf den Boden der Sudhütte fließen, wo sie zu rohem Vitriolstein oder Rohstein erstarrt. Dieser ist eine harte, blaßgrüne oder gelbgrüne Substanz, welche noch viel Ferrosulfat und Krystallwasser enthält. Der Rohstein wird in Flammöfen noch weiter erhitzt, um ihn zu entwässern und möglichst in Ferrisulfat überzuführen, was freilich im Großbetriebe nie vollständig zu erreichen ist. Der calcinirte Vitriolstein ist somit wesentlich wasserfreies Ferrisulfat. Er ist von gelblich weißer Farbe, löst sich in Wasser fast ohne Rückstand mit rothgelber Farbe und reagirt stark sauer. Er enthält immer noch ein wenig Ferrosulfat und in wechselnden Mengen die Sulfate von Aluminium, Magnesium und Calcium.

In Littau ist ein disponibles Erzquantum von 138 Mill. Centner; bisher wurden 6 Mill. gefördert. In Weißgrün wurden 1851 93 000 Centner gefördert. Die Vitriolsteinerzeugung aus den drei Orten zusammen betrug 1872 circa 60 000 Centner. Für 1 Centner Vitriolstein braucht man 6 bis 20 Centner Vitriolschiefer.

Der calcinirte Vitriolstein kommt in die Oleumhütten; er liefert verschiedene Quantitäten von Vitriolöl, nämlich früher nur 33 Proc., jetzt 40 bis 50 Proc.

Die Oleumbrennerei wird in den aus den technologischen Werken bekannten Galeerenöfen betrieben. Die Firma J. D. Starck besitzt zu Bras, Kasnau, Bykov und Davidsthal 12 Oleumhütten mit zusammen 120 Oefen.

Der calcinirte Vitriolstein wird in Quetschwerken zerkleinert und in die aus

feuerfestem Thon angefertigten Oleumkolben eingetragen. Auf jeder Seite des Galeerenofens befinden sich vier Reihen von je 34 Kolben über einander, die in der Mitte mit den Böden fast aneinander stoßen. Zu oberst bilden 34 große Retorten eine fünfte Reihe; diese sind an beiden Seiten offen, gehen quer durch den ganzen Ofen und haben an jeder Seite eine Vorlage. Ebenso ist an jeden kleineren Kolben eine thönerne Vorlage von solcher Größe gelegt, daß dieselbe das Product von 4 bis 5 auf einander folgenden Destillationen zu fassen vermag. Der Hals der Vorlage ist an der Mündung enger, wird daher in den Kolbenhals hineingeschoben und die Fugen werden mit Thon verstrichen. Ein Galeerenofen dieser Art faßt daher 272 kleine und 34 große Oleumkolben und 340 Vorlagen. Der untere Theil des Ofens, in dem Feuerraum, Rost und Aschenfall untergebracht sind, ist aus solidem Mauerwerk aufgeführt; der obere Theil besteht aus einer leichten, durchbrochenen Wölbung, durch deren Oeffnungen die Hälse der Kolben so gesteckt werden, daß sie keiner weiteren Stütze bedürfen. Die untere Reihe der Vorlagen liegt auf dem Mauerwerk des Ofens; die weiteren Reihen auf hölzernen Latten.

Die Beschickung der Kolben beträgt durchschnittlich $1^1/_2$ Pfund und wird mit einer löffelartigen Blechschaufel ausgeführt. Jährlich werden 724 000 Stück Kolben und 40 000 Stück Vorlagen verbraucht; früher das Doppelte. Sie kommen in den eigenen Töpfereien der Hütten auf 3 bis 5 Kreuzer zu stehen.

Das wasserfreie Ferrisulfat zerfällt bei der Destillation bekanntlich in Eisenoxyd und flüchtiges Schwefelsäureanhydrid. Beim Beginne der Destillation wird die Temperatur langsam gesteigert, so daß erst nach etwa 4 Stunden die unterste Kolbenreihe auf Rothgluth gelangt. In dieser Periode sind die Kolben noch offen und wird fast alles Ferrosulfat in Ferrisulfat verwandelt. Bei gesteigerter Hitze erscheinen sodann in der Mündung der Kolben Wasserdämpfe und schweflige Säure, herrührend von Aluminiumsulfat und noch übrigem Ferrosulfat. Hierauf kommen dicke weiße Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid, welche den Moment zum Anlegen der Vorlagen bezeichnen. Das Oleum wird bekanntlich entweder als variables Gemenge von Schwefelsäureanhydrid mit Schwefelsäure, oder aber als Pyroschwefelsäure ($H_2S_2O_7$) betrachtet; da jedoch der Vitriolstein möglichst vollständig entwässert wird, so muß die erforderliche Menge Wasser in den Vorlagen vorgeschlagen werden, und das Schwefelsäureanhydrid zu absorbiren und in Oleum zu verwandeln. Es kann dies entweder durch Anwendung von Regenwasser oder von englischer Schwefelsäure geschehen. Im ersteren Falle giebt man in die Vorlage 15 Loth Wasser und es ist ein vier- bis fünfmaliger Brand mit eben so oft erneuter Kolbenfüllung erforderlich, um die gewöhnliche Concentration des Oleums von 79° B. zu erreichen. Füllt man die Vorlagen mit englischer Schwefelsäure von 66° B., so ist nur ein drei- bis viermaliger Brand nöthig, um Oleum von bis 80° B. zu erzeugen.

Wenn das Oleum die nöthige Concentration erlangt hat, was man meist an der Schnelligkeit erkennt, mit welcher ein eingebrachter Holzspan verkohlt wird, füllt man es in thönerne Flaschen über und überläßt es durch 8 Tage der Ruhe, wobei sich die mechanisch mit fortgerissenen Verunreinigungen als Bodensatz abscheiden, von dem die klare Säure abgezogen wird. Zur Erhöhung des speci-

fischen Gewichtes wendet man manchmal einen Zusatz von Natriumsulfat an, der jedoch von den Consumenten entschieden perhorrescirt wird (wie kaum nöthig zu bemerken!). Beim Vorschlagen von englischer Schwefelsäure nimmt das Oleum auch die bekannten Verunreinigungen desselben auf, was in gewissen Fällen bei der Anwendung nicht zu übersehen ist.

Das Residuum, welches sich nach vollendeter Destillation in den Kolben vorfindet, geht als Caput mortuum, Colcothar, Engel- oder Englischroth, Polirroth; die Arbeiter bezeichnen es schlechtweg als Farbe (barva). Im Jahre 1872 erzeugte man im Ganzen aus 58 561 Ctr. Vitriolstein 34 410 Ctr. (= 58,4 Proc.) Oleum und 19 732 Ctr. (= 33½ Proc.) Caput mortuum. (Der Widerspruch zwischen der Ausbeute von 58,4 und der oben angegebenen von 40 bis 50 Proc. erklärt sich wahrscheinlich durch die vorgeschlagene englische Schwefelsäure, welche in den 58,4 Proc. mit enthalten ist.)

Das glühende Caput mortuum wird nach jedem Brand mit Kratzen aus dem Kolben herausgezogen und zeigt verschiedene Farbennüancen, je nach der Hitze, der er ausgesetzt war. In den unteren Kolbenreihen ist es dunkler, in den oberen heller gefärbt. Anfangs fand dieses Nebenproduct nur unbedeutenden Absatz als ordinäre Farbe oder Polirmittel; Starck gelang es aber, diesen Werth zu vervierfachen und den Absatz von 5000 Ctr. (im Jahre 1832) auf 20 000 Ctr. (im Jahe 1872) zu erhöhen, welche in 19 Nüancen und 41 Sorten in den Handel kommen und namentlich in Hamburg zum Schiffsanstrich verwendet werden. Die Verarbeitung des Caput mortuum zur Handelswaare geschieht in der Fabrik zu Bras, in der Weise, daß man es in einer Feinmühle mit französischen Steinen zerkleinert und nochmals, mit Kochsalzzusatz, bei sorgfältig geregelter Temperatur ausglüht. Hierbei erfährt das Product eine verschiedene Behandlung je nach der erwünschten Farbennüance. Die gelbe Nüance erhält man bei 2 Proc. Salzzusatz nach einstündigem Glühen und allmäligem Auskühlen in verschlossenem Raume; die braune bei 4 Proc. Salzzusatz; die violette bei 6 Proc. Salzzusatz nach sechsstündigem, allmälig verstärktem Glühen und rascher Abkühlung.

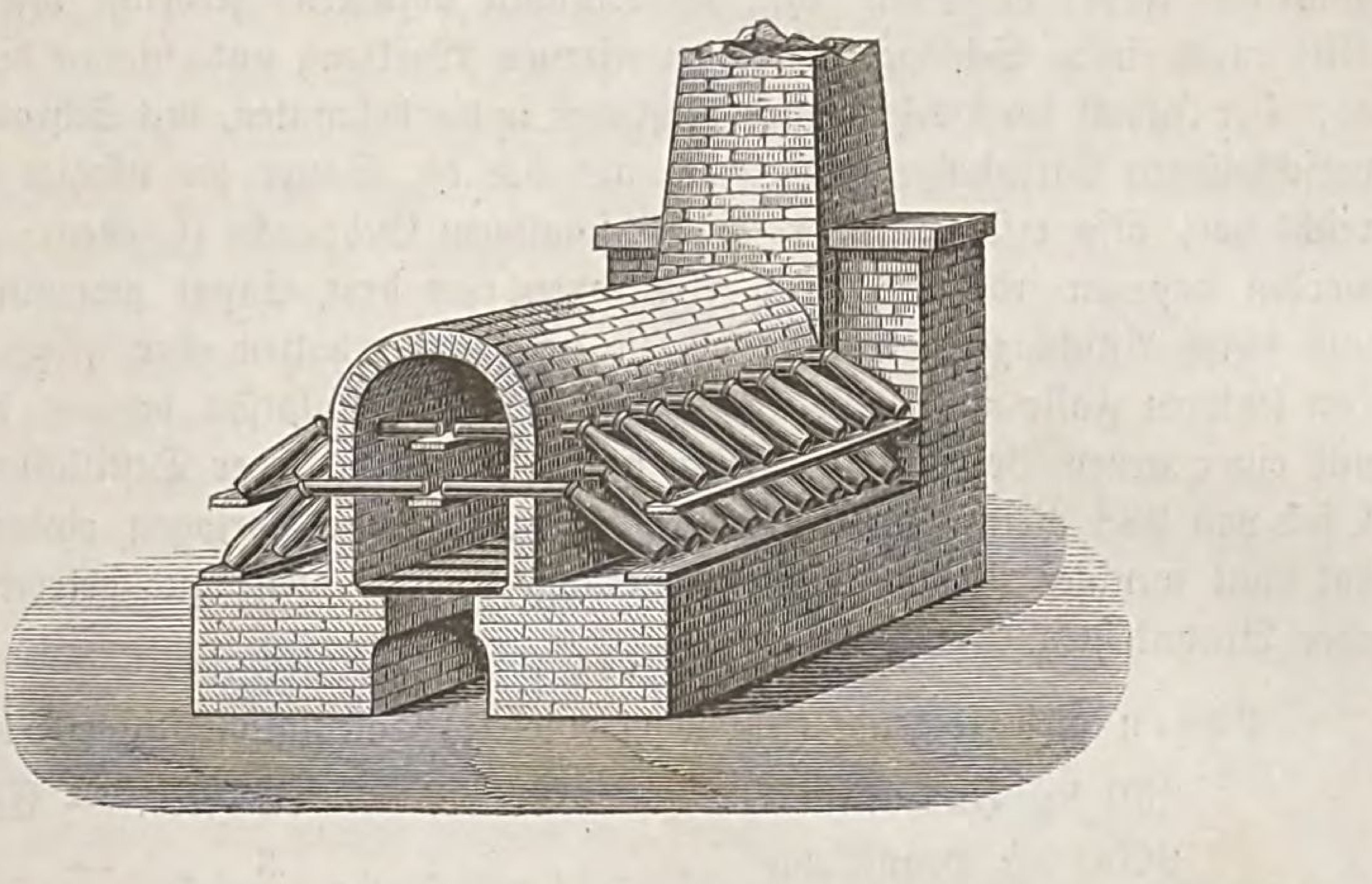
Das Ausglühen geschieht in langen Thonröhren, ähnlich den Oleumkolben, die in Galeerenöfen in fünf Reihen über einander angeordnet sind, so daß jeder Ofen mit 60 Stück Röhren beschickt wird. Die Operation ist insofern nicht ohne Schwierigkeit, als das Caput mortuum verbrennt, d. h. dunkelbraun wird, wo es dann als Farbe geringen Werth besitzt. Die Regulirung der Temperatur in den Oefen ist daher von besonderer Wichtigkeit und erfordert viel Umsicht und Uebung des Werkmeisters und der Arbeiter. Das beste Caput mortuum (*F*) ist in den zwei obersten Röhrenreihen enthalten. Nach der Abkühlung wird es gesiebt und auf Schlämmherden geschlämmt. Sodann werden durch Mengung der obengenannten Hauptnüancen und des Rohproductes mit einander in verschiedenen Mengenverhältnissen die verschiedenen, zwischen Gelb, Purpurroth und Dunkelviolett gelegenen Nüancen des Handels erzeugt, auf Trockenherden getrocknet und verpackt. — So weit der Bericht von Jahn.

Die Kleinheit der zur Zersetzung des Vitriolsteins gebräuchlichen Kolben, und die damit zusammenhängende Vervielfältigung desselben, erklären sich daraus,

daß bei größerem Durchmesser der Apparate die Hitze zu ungleichmäßig durchdringen, und großen Verlust durch Ueberhitzung des einen, und unvollständige Erhitzung eines anderen Theiles der Beschickung hervorrufen würde.

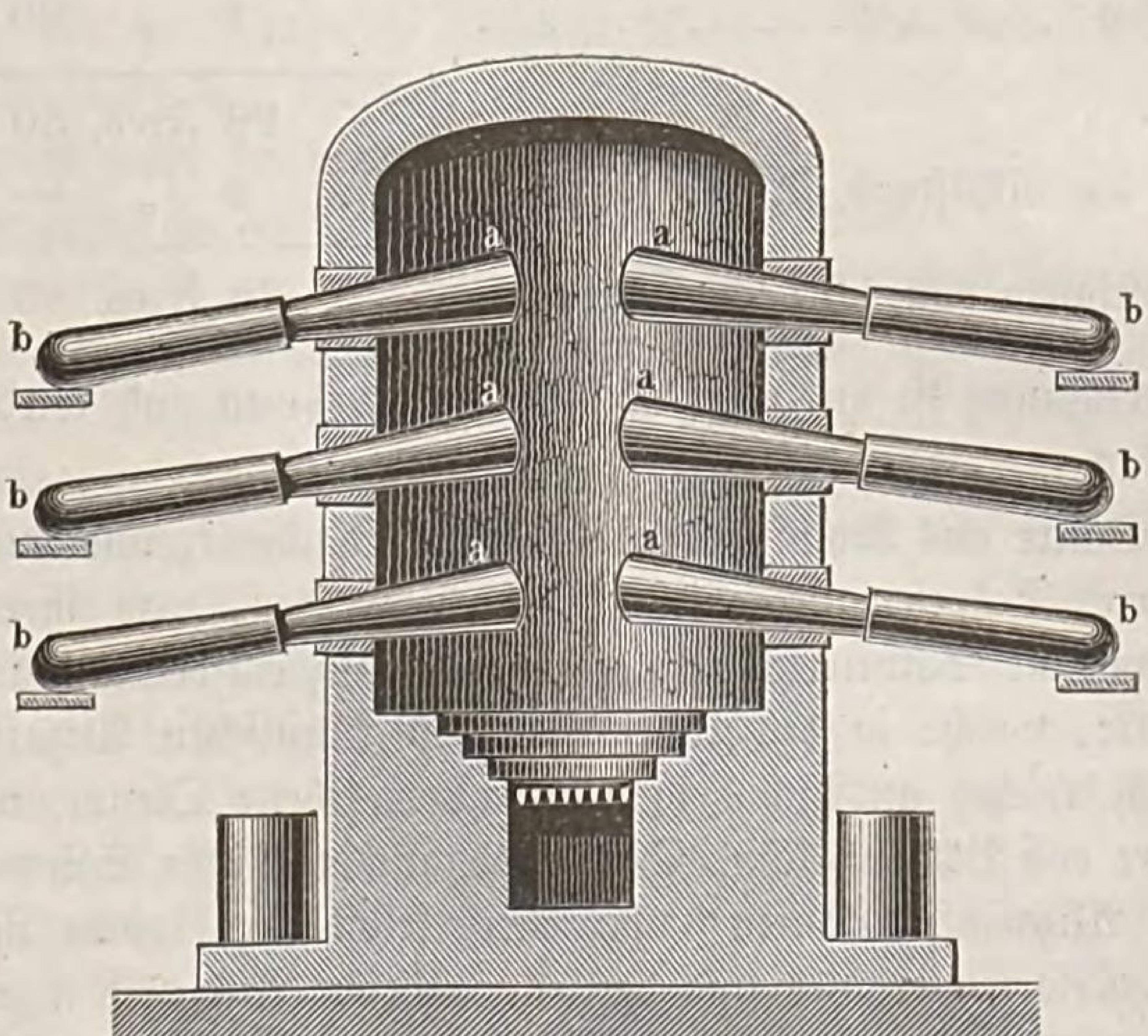
Die folgenden Zeichnungen von Galeerenöfen sind mit der vorhergegangenen Beschreibung nur darin nicht in Uebereinstimmung, daß statt 5 Reihen von Retorten nur 2, resp. 3 Reihen vorhanden sind. Fig. 308 (aus Knapp's chem.

Fig. 308.



Technologie) zeigt einen zweireihigen Ofen in perspectivischer Ansicht, Fig. 309

Fig. 309.



(aus Kerl-Stohmann's Chemie) einen dreireihigen Ofen im Querdurchschnitt. In beiden Fällen ist irrigerweise der Kolben- (Retortenhals) in die Vorlage

hineinreichend gezeichnet, während umgekehrt der Vorlagenhals in den Kolbenhals hineinragt, so daß der Kitt nicht in die Vorlage fallen kann. Die Kolben sind birnförmig, 25 cm lang, am Boden 7 cm, in der Mitte 11 cm, an der Mündung 8 cm weit, mit einer Wandstärke von 11 bis 14 mm. Die Vorlagen haben ungefähr dieselbe Form, sind aber länger und an ihrer Mündung enger. Das Lutum besteht aus Thon und Sägespänen. Jeder Brand dauert 36 Stunden; das Ende erkennt man daran, daß die Vorlagen kalt werden. Man läßt dann das Feuer ausgehen, läßt 12 Stunden abkühlen, zerbricht den erhärteten Kitt durch einige Schläge mit einem eisernen Werkzeug und nimmt die Vorlagen ab. Der Inhalt der Vorlage wird nicht eher in die bekannten, mit Schraubenstöpseln verschlossenen Steinkrüge ausgeleert, als bis die Säure die nöthige Stärke erreicht hat, also erst nach vier- bis fünfmaligem Gebrauche (s. oben); die Kolben werden dagegen jedesmal durch Auskratzen von dem Caput mortuum gereinigt und durch Anschlagen geprüft, ob sie noch gut erhalten oder gesprungen sind. Im letzteren Falle werden sie ausgewechselt; die Destillation beginnt dann sofort mit einer neuen Beschickung. Man mußte früher bei jeder Destillation in einem Ofen von 288 Retorten 30 neue Kolben und 3 neue Vorlagen einbringen; jetzt hat man weniger Abgang. Als Feuerungsmaterial dient gut getrocknetes Holz oder Braunkohlen.

Payen giebt folgende (jetzt wohl obsolete) Calculation für 100 kg Oleum:

250 kg Vitriolstein	14 Frcs.	— Ct.
2000 kg Braunkohle	3 „	— „
Arbeitslohn	8 „	— „
4 Kolben und 4 Vorlagen (?)	2 „	— „
Zinsen	1 „	80 „
	28 Frcs.	80 Ct.
125 kg Rückstand, Werth	2 „	— „
Selbstkosten von 100 kg Oleum . . .	26 Frcs.	80 Ct.

Diese Berechnung ist mit aller Reserve aufzunehmen und wird heutigentags nicht mehr gelten.

Manche Säure aus böhmischem Vitriolstein ist schwarz und muß dann durch Zusatz von etwas Salpetersäure wieder entfärbt werden, was ihren Werth verringert, weil man die Satpetersäure nicht wieder ganz entfernen kann.

Die Säure, welche in der Fabrikation des künstlichen Alizarins gebraucht wird, muß noch reicher an Anhydrid sein, als das beste Oleum, wie es bis auf die letzten Jahre von Böhmen kam. Diese sogenannte „feste Schwefelsäure“ stellten sich die Alizarinfabrikanten früher meist selbst dar, indem sie das Oleum in gußeisernen Retorten erhitzen und das entweichende Anhydrid in einem anderen Theile der Säure auffangen, welche in eisernen, vor Luftzutritt völlig geschützten Vorlagen enthalten ist (Roscoe und Schorlemmer, Lehrbuch d. Chem. 1877, Bd. I, S. 288); neuerdings wird ihnen jedoch eine feste Säure mit 40 bis 45 Proc. SO_3 von den Starck'schen Werken geliefert, welche fast reine Pyroschwefelsäure

vorstellt. In allerneuester Zeit soll die Firma J. D. Starck (nach Zeitschrift f. d. chem. Großgewerbe II, 570) sogar reines Anhydrid in zugelötheten Weißblechbüchsen in den Handel bringen (also ebenso wie G. E. Zimmer, s. u.).

Rauchende Schwefelsäure aus Natriumbisulfat.

Prelier hat vorgeschlagen (Englisches Patent, 29. Juni 1847; Knapp, chem. Technologie I, II, 367) rauchende Schwefelsäure auf folgende Weise zu bereiten, welche in Frankreich im Großen befolgt worden sein soll (kaum nachhaltig). 100 Thle. Natriumsulfat (calcinirtes Glaubersalz) werden mit 2 Thln. Kaliumsulfat und 2 Thln. Gyps in Retorten aus Sandstein (?) gebracht und mit der erforderlichen Menge concentrirter Schwefelsäure übergossen, um Bisulfate zu bilden, welche dann später in Pyrosulfate, $Na_2S_2O_7$, übergehen. Dann heizt man an, worauf anfangs säuerliches Wasser, dann Schwefelsäure von 40⁰, von 50⁰, von 66⁰ und endlich rauchende Schwefelsäure kommt. Das Letztere erkennt man daraus, daß die in Wasser fallenden Tropfen des Destillates ein zischendes Geräusch verursachen; man legt alsdann eine mit englischer Schwefelsäure beschickte Vorlage vor. Diese Säure kann Natriumsulfat enthalten. Der Retortenrückstand wird natürlich immer wieder zu gleichem Zwecke benutzt. Die auf diese Weise dargestellte Säure sollte nur die Hälfte der aus Eisenvitriol dargestellten kosten (?). Gerade im Gegensatz dazu behauptete Schemfil, ein junger Ingenieur, welcher am 2. Dec. 1869 ein französisches Patent auf eine continuirliche Darstellung von rauchender Schwefelsäure in geschlossenen Gefäßen aus geröstetem Eisenvitriol nahm (Monit. Scientis. 1870, 492; es handelt sich augenscheinlich um eine Schülerarbeit), daß diese Säure „nach der in Frankreich üblichen Methode aus Natriumsulfat 100 bis 140 Francs die 100 kg, dagegen das sächsische Vitriolöl in Nordhausen [wo es schon längst nicht mehr gemacht wurde!] nur 8 bis 12 Francs die 100 kg koste“. Seine Angabe klingt in jeder Beziehung unwahrscheinlich.

Wallace erhielt am 30. Mai 1876 ein englisches Patent auf das Erhitzen von Natriumbisulfat in thönernen Retorten; das entstehende Anhydrid [resp. rauchendes Vitriolöl] wird in Krügen aus gleichem Materiale aufgefangen, deren zur Aufnahme des Leitungsrohres durchbohrter Deckel durch eine einfache Platte ersetzt werden kann; man kann auf diese Weise die Säure im Auffangegefäß selbst transportiren und vermeidet die Verbreitung der Säuredämpfe beim Umgießen. Die zuerst übergehenden Dämpfe, aus wässeriger Schwefelsäure bestehend, fängt man besonders auf. Das Natriumsulfat bleibt in der Retorte und wird durch Eintragen von Schwefelsäure immer wieder in Bisulfat verwandelt, so daß man continuirlich arbeiten kann.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß die in der neuesten Zeit in Deutschland und England ausgeführte, aber bis jetzt sehr geheim gehaltene fabrikmäßige Darstellung von Pyroschwefelsäure, resp. Anhydrid, auf der Anwendung von Bisulfat beruht, vermuthlich combinirt mit der Winkler'schen Methode (s. diese unten) zur Wiederverbindung des SO_2 und O, welche bei der Operation entstehen; vielleicht werden auch andere Metallsulfate zu diesem Zwecke benutzt. Man soll theils

Platinapparate, theils Apparate aus anderen Materialien anwenden; erstere wohl nur unter ganz bestimmten Cautelen, denn unter gewöhnlichen Umständen wird bei der Zersetzung von Bisulfat in mit Platin gefütterten Thonretorten auf jedes Kilogramm erzeugte Pyroschwefelsäure 1 g Platin aufgelöst (Scheurer-Kestner, Compt. rend. 29. April 1878) was sie viel mehr vertheuern würde, als ihr jetziger Preis (1,70 Mk. per. kg) es anzeigt.

Rauchende Schwefelsäure durch Austreiben aus Natriumsulfat mit Borsäure. (Muspratt-Stohmann 3. Aufl. VI, 156). Ist nur Vorschlag geblieben.

Aus Magnesiumsulfat (natürlichem wasserfreiem oder aus Bittersalz durch Calciniren hergestelltem) nach Sonstadt (engl. Patent vom 3. März 1875). Die Operation sollte in derselben Weise, wie aus Ferrisulfat vor sich gehen. R. v. Wagner (Jahresber. 1876, 327) bemerkt dazu, daß nach früher mit entwässertem Kieserit angestellten Versuchen sich bei dessen Glühen nur wenig Schwefelsäure, dagegen schweflige Säure und Sauerstoff entwickeln.

Aus Magnesiumsulfat und Natriumpyrosulfat zusammen, nach Wolters (deutsch. Pat. 3110, vom 5. März 1878). $MgSO_4$, wirkt auf $Na_2S_2O_7$ noch erheblich unter Rothgluth, wobei sich ein Doppelsalz $MgSO_4 + Na_2SO_4$ bildet und SO_3 frei wird. Statt des Na kann K, statt des Mg andere Metalle, welche Vitriole mit 7 aq. bilden, eintreten. Man stellt das Pyrosulfat wie gewöhnlich aus Sulfat und Schwefelsäure, das wasserfreie $MgSO_4$ durch Erhitzen von Bittersalz dar, und bringt das $MgSO_4$ in das eben geschmolzene $Na_2S_2O_7$ ein. Beim stärkeren Erhitzen wird dann SO_3 frei. Das zurückbleibende Doppelsalz $MgSO_4 + Na_2SO_4$ wird mit Wasser behandelt und die beiden Salze nach bekanntem Verfahren getrennt, um wieder zur Darstellung des Anhydrids zu dienen. Der Werth des Verfahrens für die Praxis soll darin liegen, daß die Entbindung des Anhydrids bei so niedriger Temperatur stattfindet, daß dazu Apparate aus allen überhaupt in Betracht kommenden Materialien angewendet werden können, ohne daß erhebliche Abnutzung stattfinde, und außerdem in der Ausbeute, welche bei guter Ausführung bis zur theoretischen gesteigert werden könne.

Darstellung des Schwefelsäureanhydrids und der rauchenden Schwefelsäure durch Contactwirkung.

Wir wollen mit diesem, freilich nicht mehr sehr wissenschaftlich aussehenden, Namen diejenigen Synthesen von SO_3 bezeichnen, bei denen die Mitwirkung der vermittelnden Substanz sich nicht verfolgen läßt, wobei vielmehr die Vereinigung von SO_2 und O beim bloßen Contact mit einer anderen Substanz zu erfolgen scheint. Früher wäre es nur nöthig gewesen, die vielen Vorschläge dieser Art mit wenigen Worten zu erwähnen, so wie dies später mit den übrigen, bis jetzt unfruchtbar gebliebenen Vorschlägen, zur Darstellung von Schwefelsäure auf anderem Wege, als dem gewöhnlichen Bleikammerproceß geschehen wird. Aber seitdem C. A. Winkler im Jahre 1875 durch originelle Inangriffnahme der Sache derselben eine praktische Gestalt gegeben hat, muß auch über die Arbeiten seiner Vorgänger etwas ausführlicher berichtet werden.

Phillips (welcher schon am 31. März 1831 ein englisches Patent auf die Vereinigung von SO_2 und O durch glühendes Platin ꝛc. genommen hatte) und Magnus bemerkten 1832 (Pogg. Ann. XXIV, 610), daß ein Gemenge von 2 Vol. Schwefligsäuregas und 1 Vol. Sauerstoffgas, welches trocken unverändert bleibt, sich bei Gegenwart von Wasser allmälig verdichtet; bei Gegenwart von glühendem Platin aber sehr schnell. Leitet man das feuchte Gemenge von SO_2 und O oder atmosphärischer Luft durch eine schwach glühende Röhre, welche Platinschwamm oder Platindraht enthält, so verdichtet sich fast sämmtliche SO_2 zu Vitriolöl; lufttrockener Platinmohr verwandelt das Gemenge in rauchende Schwefelsäure (Doebereiner, ebend. S. 609). Magnus bemerkte sogar die Bildung von etwas Schwefelsäure beim Durchleiten des Gemenges durch eine dunkel glühende, Glasstücke haltende Röhre, und, in geringem Grade, durch eine leere Röhre; Mahla konnte dies allerdings nicht bestätigen. Blondeau (Compt. rend. XXIX, 405; Liebig Jahresber. f. 1849, 641) fand, daß dunkel rothglühender thoniger Sand dieselbe Eigenschaft zeigte, wenn das feuchte Gemenge von SO_2 und O darüber geleitet wurde.

Die Bildung von Anhydrid unter diesen Umständen war schon von Phillips und Magnus bemerkt worden, und ging auch aus Doebereiner's Versuch (s. o.) offenkundig hervor. Woehler und Mahla fanden dann 1852 (Ann. Chem. Pharm. LXXXI, 255), daß zum gelinden Glühen erhitztes Kupferoxyd, Eisenoxyd oder Chromoxyd, besser noch zusammen gefälltes Chromoxyd und Kupferoxyd sofort die Bildung dicker Nebel verursachen. Platinschwamm und Blech wirkten nicht bei gewöhnlicher Temperatur, aber weit unter der Glühhitze; Kupferschwamm erst nach oberflächlicher Oxydation. Woehler's Resultate regten zu verschiedenen Versuchen an, z. B. in den Hütten zu Oker, welche jedoch (nach Knocke, Wagner's Jahresber. f. 1859, S. 144) resultatlos blieben, weil der zur Umsetzung erforderliche Zeitaufwand zu bedeutend war. Ebensowenig Erfolg hatte Schneider's im Jahre 1848 hochgepriesenes Verfahren mit platinirtem Bimsstein (Dingl. Journ. CVII, 159; 363; CIX, 354) und die Versuche auf der Muldener Hütte von Plattner (Die metallurgischen Röstprocesse S. 339) und von Reich (Dingl. Journ. CCXVII, 230), wobei glühender Quarz als Contactsubstanz benutzt wurde. Genau dasselbe Verfahren ist noch einmal von Piria (Cimento II, 293; Liebig's Jahresber. f. 1859, S. 308) vorgeschlagen worden, augenscheinlich nur zur Laboratoriumsdarstellung von Schwefeltrioxyd, da man die schweflige Säure dazu aus Natriumsulfit und verdünnter Schwefelsäure entwickeln, und nicht atmosphärische Luft, sondern Sauerstoffgas anwenden sollte. Kuhlmann nahm noch einmal ein Patent auf dieselbe Sache (1858), ebenso wie Laming (4. Septbr. 1848; Dingl. Journ. CXII, 281; CXIII, 128), Robb (Patent 26. März und 2. April 1853), Truemann (Patent 2. Mai 1854), Schmersahl und Bouck (24. Januar 1855) ꝛc.

Die meisten der erwähnten Vorschläge hatten zum Zweck, den Bleikammerproceß durch einen vermeintlich einfacheren und billigeren zu ersetzen, und strebten nicht die Bildung von Schwefelsäureanhydrid oder rauchendem Vitriolöl als solchen, sondern diejenige von gewöhnlicher Schwefelsäure an. So sollte z. B. nach Phillips (s. o.) schweflige Säure, erzeugt durch Verbrennung von Schwefel,

gemengt mit einem Ueberschuß von atmosphärischer Luft, vermittelst eines Gebläses durch eine stark erhitzte, fast rothglühende Röhre von Gußeisen getrieben werden, in welcher sich Platinschwamm oder feiner zusammengewundener Platindraht befindet; die gebildete dampfförmige Schwefelsäure wird mit dem Stickstoff und der überschüssigen Luft in einen langen, mit Kieselsteinen gefüllten, aufrechten Bleicylinder unten eingeführt, in welchem beständig Wasser herabfließt, welches die Schwefelsäuredämpfe condensirt. Gerade um an dem theueren Platin zu sparen, schlug Piria mit Platinsalz imprägnirten und dann geglühten Bimsstein vor, und die meisten anderen oben Erwähnten wollen mit anderen porösen Körpern ganz ohne Platin auskommen. Aber alle diese Versuche nahmen ein ungünstiges Ende; die Reaction zeigte sich zu langsam und unvollkommen, und völlig außer Stande, mit der gewöhnlichen Bleikammermethode zu concurriren.

Anders konnte die Sache liegen, wenn es sich nicht mehr darum handelte, mit der Bleikammermethode für gewöhnliche Schwefelsäure, sondern mit der Vitriolsteinmethode für rauchende Schwefelsäure zu concurriren oder gar Schwefelsäureanhydrid selbst auf fabrikmäßigem Wege darzustellen. Dies letztere war bis auf die neueste Zeit noch nie geschehen, und die rauchende Schwefelsäure wird in Böhmen factisch ganz genau so wie schon seit mehr als einem Jahrhundert gemacht, mit enormem Aufwand an Arbeit, Brennmaterial, Raum, Gefäßen und in ganz kleinem, nur durch Wiederholung der Apparate vergrößertem Maßstabe. Trotzdem, daß diese Umstände und das Gebundensein an das Vorkommen des Vitriolschiefers die Fabrikation der rauchenden Schwefelsäure allmälig auf eine einzelne Firma in Böhmen beschränkt haben, wie oben ausgeführt, hat sich gerade neuerdings deren Gebrauch ungemein vergrößert, indem zu dem früheren Gebrauche, der Auflösung des Indigos, die Reinigung des Erdwachses, die Fabrikation von Benzoldisulfosäure, von Anthrachinondisulfosäure und anderen organischen Sulfosäuren als Zwischenprodukt für verschiedene künstliche Farbstoffe dazugekommen ist, und es war mit Bestimmtheit vorauszusagen, daß dieses so kräftige chemische Agens ein Artikel von eminenter technischer Bedeutung werden würde, sobald das Monopol seiner Erzeugung gebrochen sein und es zu billigerem Preise in den Handel kommen würde. Es ist das große Verdienst von Cl. A. Winkler (Professor in Freiberg), dieser Frage im Jahre 1875 durch eine bahnbrechende Arbeit (Dingl. Journ. CCXVIII, 128; Wagner's Jahresber. f. 1875, S. 296) näher getreten zu sein, und es sei zunächst Winkler's Aufsatz auszüglich wiedergegeben.

Winkler schlägt zunächst vor, um die Rentabilität der Oleumerzeugung nicht mehr von localen Verhältnissen, wie dem Vorhandensein von Vitriolschiefer, abhängig zu machen, Vitriolstein durch Behandlung von gemahlenem Caput mortuum mit concentrirter Schwefelsäure darzustellen. Diese beiden Körper vereinigen sich schon bei gelindem Erwärmen zu einer gelblich weißen, harten Masse von Ferrisulfat. Der Wassergehalt der Schwefelsäure gelangt durch die Reactionswärme von selbst zur Verdampfung, ohne besondere Entwässerung des Produktes, wenn man mit nicht zu kleinen Mengen operirt und ungefähr 1 Thl. Eisenoxyd auf 1,8 Thle. Schwefelsäure anwendet. Will man die 66grädige Säure durch Kammersäure ersetzen, so erhärtet auch das Gemenge von dieser mit Eisenoxyd bei längerem Erhitzen unter Verdampfung des vorhandenen Wassers

zu Vitriolstein. Das Caput mortuum läßt sich auch durch irgend ein anderes Eisenoxyd, z. B. Abbrände von reinem Schwefelkies ersetzen; doch müssen diese fein gemahlen sein. Das Eisenoxyd wird dann beim Destilliren des Vitriolöles zurückgewonnen und kann beliebig oft zur Darstellung von Vitriolstein benutzt werden.

Die Oleumdestillation selbst ist aber ein für den Massenbetrieb wenig geeigneter Proceß. Der umfängliche Apparat und die Schwierigkeit der Handhabung schrecken nicht mit Unrecht vor einer Verpflanzung desselben zurück. Eine Verallgemeinerung der Oleumfabrikation kann nur stattfinden, wenn man das Schwefelsäureanhydrid nicht mehr durch Erhitzen gewisser wasserfreier Sulfate, sondern direkt aus schwefliger Säure und Sauerstoff durch Contactwirkung darstellt. Die Möglichkeit hierzu ist vorhanden (wie schon im Obigen erwiesen); es kommt aber darauf an, die tauglichste Contactsubstanz anzuwenden. Dies ist unbedingt fein zertheiltes Platin, welches man bei seiner Kostspieligkeit zweckmäßig auf eine große, an sich indifferente Oberfläche vertheilt, wodurch seine Wirksamkeit auch erhöht wird. Am meisten empfiehlt sich dazu der sogenannte platinirte Asbest, welchen man erhält, wenn man weichen, lose gefilzten Asbest mit einer concentrirten Lösung von Platinchlorid durchfeuchtet, ihn dann in Salmiaklösung eintaucht und nach dem Trocknen glüht. Von weit geringerem Effect sind andere poröse und mit Platin imprägnirte Contactsubstanzen, wie Bimsstein oder poröser Porzellanthon.

Die Einwirkung des erhitzten platinirten Asbestes auf ein Gemenge von schwefliger Säure und Sauerstoff kann unter Umständen eine äußerst kräftige, von reichlicher Anhydridbildung begleitete sein, aber sie ist es nicht beim Vorhandensein anderer, als Verdünnungsmittel wirkender, indifferenter Gase, wie es folgende Versuche zeigten. Der platinirte Asbest war von weicher, wolliger Beschaffenheit, sein Platingehalt betrug 8,5 Proc. Er wurde in einer Schicht von 30 cm Länge und 12 mm Dicke, in einer im gelinden Glühen erhaltenen Glasröhre, angewendet. Das getrocknete Gasgemisch trat an einem Ende des Glasrohres ein, passirte den Asbest in mäßig raschem Strome und wurde am anderen Ende zuerst in Wasser und dann in einer Lösung von Natriumcarbonat aufgefangen. Es wurden nun von 100 Gewthln. angewendeter schwefliger Säure in SO_3 übergeführt bei Anwendung

1. eines Gemisches von reiner SO_2 und reinem O . . . . 73,3 Gewthle.
2. „ „ „ „ SO_2 und Luft . . . . 47,4 „
3. „ Gases mit 4 Vol. Proc. SO_2, erhalten durch Verbrennung von Schwefel in einem Luftstrome . . . . . 11,5 „

Es vermindert sich also die Wirkung des platinirten Asbestes, und vermuthlich auch diejenige aller übrigen Contactsubstanzen, in dem Maße, in dem die Verdünnung der schwefligen Säure durch andere indifferente Gase zunimmt, als welche auch überschüssiger Sauerstoff oder schweflige Säure selbst über das stöchiometrische Verhältnisse von SO_2 zu O hinaus wirken muß.

Nun ist es aber bekannt, daß die gewöhnliche englische Schwefelsäure bei starker Glühhitze in schweflige Säure, Sauerstoff und

Wasserdampf zerfällt. Von diesen läßt sich der Wasserdampf leicht und vollständig condensiren und es bleibt dann ein Gemenge von SO_2 und O in genau dem zur Bildung von SO_3 nöthigen Verhältnisse zurück. Auf diese Weise konnte alle Beimischung indifferenter Gase vermieden, und die SO_2 und O auf dem Wege der Contactwirkung wieder vereinigt, also die hydratische Schwefelsäure indirekt in wasserfreie übergeführt werden. Um dieses experimentell durchzuführen, diente folgender Apparat. Ein schmiedeeisernes Rohr wurde innen mit einem Gemenge von Chamotte und Wasserglas überzogen, dieses eingebrannt, das Rohr mit Porzellanstücken gefüllt, in einem Kohlenofen zum starken Glühen erhitzt und durch ein zweischenkliges, in einen Kork am Ende des Rohres eingesetztes, Trichterrohr Schwefelsäure von 66° B. stetig eingetropft. Der Zufluß derselben wurde durch eine mit Schraubenquetschhahn versehene, Mariotte'sche Flasche regulirt. Indem die entstehenden Schwefelsäuredämpfe das mit Porcellanstücken gefüllte, hellrothglühende Rohr durchzogen, zersetzten sie sich, wenn auch nicht ganz, in SO_2, O und H_2O. Letzteres wurde durch ein mit Bimsstein gefülltes, mit concentrirter Schwefelsäure durchtränktes Gefäß zurückgehalten, zugleich mit unzersetzt gebliebener Schwefelsäure. Das übrig gebliebene trockene Gemisch von SO_2 und O trat in ein langes, erst horizontal laufendes, dann abwärts gebogenes Glasrohr, dessen horizontaler Theil mit platinirtem Asbest lose gefüllt war, während der verticale Schenkel in eine mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Vorlage einmündete. Hierauf folgte eine zweite eben solche und eine dritte, mit Sodalösung zur Absorption der SO_2 gefüllte. Sowie der platinirte Asbest mit Hülfe eines Gasofens zum gelinden Rothglühen gebracht war, bemerkte man die Bildung von Schwefelsäureanhydrid, welches sich zum Theil in festem Zustande in der Rohrleitung ablagerte. Die Operation verlief regelmäßig, ohne besondere Ueberwachung. Nach Verlauf mehrerer Stunden wurde der Versuch unterbrochen, und der Inhalt der ersten Vorlage vollständig in rauchende Schwefelsäure umgewandelt gefunden. Es zeigte sich, daß von der angewendeten Schwefelsäure überhaupt 93 Proc. zersetzt wurden, und von der zersetzten 78 Proc. wieder zu SO_2 vereinigt worden waren.

Zur Ausführung dieses Verfahrens im Großen schlägt Winkler folgenden Apparat vor: Zur Zersetzung der englischen Schwefelsäure solle ein Ofen mit thönernen Retorten dienen, ähnlich den Gasretorten, vorn und hinten eingemauert. Dieselben sind mit groben Stücken von Quarz, Chamottesteinen, Tiegelscherben und dergleichen gefüllt und tragen vorn das gewöhnliche Mundstück mit dem Gasabzugsrohr, hinten eine Welter'sche Trichterröhre von Schmiedeeisen. Durch diese fließt, während der Ofen sich in starker Rothgluth befindet, in continuirlichem Strahle Schwefelsäure von 66° ein (vielleicht würde auch eine schwächere Säure genügen) und kommt in dem glühenden Raum sofort zur Verdampfung und Zerlegung. Stehende Retorten dürften vielleicht noch zweckmäßiger sein. [Auch dürfte es möglicherweise vortheilhafter sein, die Schwefelsäure in besonderen Gefäßen zu verdampfen. D. Verf.] Das auf solchem Wege in gleichförmigem Strome erhaltene Gemenge von SO_2, O und Wasserdampf wird aus den verschiedenen Retorten einem als Vorlage dienenden Hauptrohr zugeführt und gelangt von da in den Condensator, in welchem sich die größte Menge des

Wasserdampfes nebst der mitgerissenen Schwefelsäure verdichtet. Derselbe würde zweckmäßig aus einem System von Bleiröhren mit Luft- oder Wasserkühlung bestehen, analog den Condensatoren der Gasfabriken. Die hier abfließende, etwa 15 bis 20° B. haltende und stark mit schwefliger Säure beladene Schwefelsäure sollte in den Kammerproceß zurückgehen. Das Gasgemisch wird nun in einem Kokesthurm durch einen Regen von 60grädiger Schwefelsäure getrocknet, oder wenn nöthig, durch zwei solcher Thürme. Das Gasgemisch kann so getrocknet der Wirkung des glühenden Asbestes ausgesetzt werden, von welchem 50 bis 100 kg, enthaltend 4 bis 8 kg Platin, schon für einen ziemlichen Großbetrieb genügen würden. (Die deutsche Gold- und Silberscheideanstalt zu Frankfurt am Main stellt platinirten Asbest für den Verkauf her.) Eine Verringerung der Contactwirkung, wie man sie mit der Zeit befürchtet hat, könnte nur durch Asche, Staub, Ruß und dergleichen eintreten, von welchen hier nicht die Rede sein kann; auch ließe sich das Platin, wenn es einmal nöthig werden sollte, einfach und billig ausziehen und wieder auf neuen Asbest übertragen. Die Wirkung des platinirten Asbestes auf das Gemenge von schwefliger Säure und Sauerstoff beginnt schon bei kaum sichtbarer Glühhitze, und deshalb wird sich bei der Operation im Großen die Wärme der aus dem Schwefelsäure-Zerlegungsofen abziehenden Schürgase verwenden lassen. Man läßt diese durch einen muffelförmigen Raum streichen, welcher auf den ersten Ofen aufgesetzt ist, und in welchen man mehrere aus feuerfestem Thon dargestellte und mit Porcellanglasur versehene Röhren einlegt, die lose mit platinirtem Asbest gefüllt sind, und in welchen das Gasgemisch, nachdem es den Trockenthurm verlassen, eintritt. Das sofort entstehende Schwefelsäureanhydrid führt man durch weite, ebenfalls glasirte Thonröhren ab und kann es entweder als solches in einer Bleikammer verdichten, oder in Schwefelsäure lösen, um diese rauchend zu machen. Soll letzteres geschehen, so läßt man die Dämpfe des Anhydrids in einen bleiernen, mit gezahnten Bleidächern ausgefüllten Thurm treten, durch den ein steter Regen von 66grädiger Säure rieselt; man bemißt den Säurezufluß derartig, daß die Säure den Thurm in rauchendem Zustande verläßt und gleich auf Ballons zum Versandt gefüllt werden kann. Möglicherweise erfordert auch diese letzte Arbeit die Anwendung mehrerer Thürme, die dann zweckmäßig übereinander zu stellen wären, damit die Säure selbstthätig von einem zum anderen fließen und sich so allmälig sättigen kann. Sollte nun endlich die Vereinigung von SO_2 und O auch im Großen nicht vollständig erfolgen, so kann man den Rest des Gasgemisches in die Bleikammer einführen, wo es in der gewöhnlichen Weise von selbst zur Verdichtung gelangt.

Hieran schließt Winkler die Bemerkung, daß das Gemenge von schwefliger Säure und Sauerstoff ebensogut durch starkes Erhitzen von Vitriolstein oder anderen wasserfreien Sulfaten in großen Destillationsgefäßen, z. B. in Zinkmuffeln, erzeugt und durch platinirten Asbest in Schwefelsäureanhydrid übergeführt werden kann. Man würde dabei allerdings Rückstände haben, aber andererseits das Trocknen der Gase ersparen, und jedenfalls die jetzigen Uebelstände der Oleumdarstellung vermeiden. [Ein ganz ähnlicher Vorschlag, wie der letzte, allerdings unwesentlichste, Theil des Winkler'schen, ist schon 1847 von Prelier gemacht worden S. 595.]

Ganz kurz vor Publikation des Winkler'schen Verfahrens (welches schon vorher den in seinem Laboratorium Arbeitenden bekannt war), im Octoberheft von Dingler's Journal für 1875, hatten Squire und Messel in London ein englisches Patent genommen (am 18. Septbr. 1875), welches ein ähnliches Verfahren, allerdings nur mit platinisirtem Bimsstein, nicht Asbest, vorschreibt. Dieses Verfahren beschrieben sie, ohne Winkler's Namen zu erwähnen, in einer Sitzung der englischen chemischen Gesellschaft am 20. April 1876, aber man kennt von dem Vortrage nur das kurze Resumé in den Chemical News XXXIII, 177, da die Abhandlung selbst ohne alle Erklärung nicht in das Journal der chemischen Gesellschaft aufgenommen worden ist. In der Zwischenzeit zwischen ihrer Patentnachsuchung und der Veröffentlichung ihres Verfahrens hatten S. und M. Herrn Prof. Winkler in Freiberg besucht und allerlei Auskunft von ihm über sein Verfahren erhalten, ohne ihm mitzutheilen, daß sie ein ähnliches patentirt hätten. Es liegt also hier eine Reihe sehr merkwürdiger Umstände vor, und muß jedenfalls constatirt werden, daß es Niemandem einfällt, einem Anderen als Winkler das volle Verdienst der Erfindung zuzuschreiben, welche er in seltener Uneigennützigkeit nicht einmal durch ein Patent geschützt, sondern zum Gemeingut der chemischen Technik gemacht hat.

In einer späteren Publikation (Dingl. Journal CCXXIII, 409) erwähnt Winkler, daß Debray (Les Mondes 1876, Nr. 3) gegen sein Verfahren einwende, es eigene sich nicht für eine fabrikmäßige Erzeugung von Oleum, wegen der großen Schwierigkeiten, welche die Herstellung von Sauerstoff durch Zerlegung von Schwefelsäure in hoher Temperatur, und die geringe Haltbarkeit der Gefäße darböten. Weder metallene noch irdene Gefäße vermöchten den Schwefelsäuredämpfen zu widerstehen; selbst Platin zeige Durchlässigkeit für Gase bei solcher Temperatur, und werde sowohl durch die directe Einwirkung der Flamme als durch die Verunreinigungen der Schwefelsäure selbst beschädigt. Dagegen sagt nun Winkler, er habe ohne Schwierigkeit mit eisernen Röhren zur Zersetzung der Schwefelsäure gearbeitet, und man könne selbst irdene Gefäße verwenden, wenn man die Schwefelsäure nicht ohne weiteres in die glühende Zersetzungsretorte einfließen lasse, sondern an der Einführungsstelle eine dicke poröse Unterlage von Thonerde oder Eisenoxyd anwende, in welchem die Säure versickert, um gleich darauf zur Verdampfung zu gelangen. Debray erwähnt selbst, daß man im Laboratorium der École normale mit einem Platinrohr von 120 cm Länge und 25 cm Durchmesser 3 kg Schwefelsäure per Stunde habe zersetzen können, ohne zu erwähnen, ob eine Füllung von Porcellan- oder Ziegelstücken vorhanden war. In einem Zersetzungsgefäß von der Größe einer Leuchtgasretorte würde man mindestens das fünffache, also 15 kg per Stunde zersetzen können, in einem Ofen von 5 Retorten danach 75 kg stündlich oder 1800 kg täglich, was bei einem Ausbringen von 75 Proc. des Anhydrids = 1000 kg von diesem oder durch Auflösen in englischer Schwefelsäure 2500 kg Oleum ergeben würde; vier solcher Oefen würden die ganze derzeitige Production von 3000 Tonnen Vitriolöl jährlich beschaffen. Auch findet es Winkler räthselhaft, wie gerade Debray sich zu obigen Einwürfen veranlaßt fühlen konnte, nachdem gerade er und Deville 1861 die Zersetzung der Schwefelsäure als

billigste Sauerstoffquelle empfohlen, und verschiedene andere ihm nachgefolgt seien; auch wurde bekanntlich die Methode während der Pariser Ausstellung von 1867 in einem besonderen Laboratorium praktisch ausgeübt, freilich nach Schluß der Ausstellung dort sofort abgebrochen. Winkler beschwert sich, daß Debray, wenn er seine früheren mit großem Geräusch gemachten Angaben später für irrig gefunden habe, sie nicht corrigirt habe [das kommt auch sonst vor!] und gerade er ihm opponire.

Soviel man von anderer Seite hören kann, sind es freilich die beiden von Debray erwähnten Schwierigkeiten, und namentlich die Zersetzung der Schwefelsäure, welche dem Verfahren noch in den Weg treten, obwohl mehrere Fabriken (Majert u. Comp. zu Schlebusch und die Badische Anilin- und Sodafabrik zu Ludwigshafen) größere Anlagen dafür gemacht haben, aber nach einer von der Winkler'schen angeblich verschiedenen Methode. Auch Dr. Ad. Clemm (Firma G. C. Zimmer) hat nach einem, von dem Winkler'schen etwas abweichenden, Verfahren schon Schwefelsäureanhydrid in größerem Maßstabe gemacht und in den Handel gebracht. Sein Anhydrid enthält 98 Proc. SO_3 neben 2 Proc. SO_4H_2, ist fest in Krystallen, geht in Blechdosen zu 60 kg und wird gegenwärtig zu 2,50 Mark per Kilogramm Anhydrid verkauft. Sie wird aus vorher fabricirter Pyroschwefelsäure durch Destillation gewonnen.

Aus England kommt eine Masse in den Handel, welche aus 40 Proc. reinem Anhydrid neben 60 Proc. Monohydrat besteht (also Pyroschwefelsäure) und in eisernen Trommeln von 50 kg Inhalt verschickt wird. Der Preis desselben betrug im April 1878 95 Pfdstrl. pro Ton (also 1,90 Mark pro Kilogramm). Vermuthlich ist diese Säure nach dem von Neale genommenen Patente erhalten worden.

J. Neale (engl. Patent vom 14. März 1876) will wasserfreie, einfach resp. zweifach schwefelsaure Salze von Eisen, Zink, Thonerde oder Natron (vorzugsweise Eisen oder Natron) in thönernen Retorten oder Muffeln erhitzen und das bei ihrer Zersetzung entstehende Gemisch von schwefliger Säure und Sauerstoff über erhitzten Platinschwamm oder eine andere Substanz, wie Chromoxyd, Eisenoxyd oder Kupferoxyd leiten, welche die Mischung zu Schwefelsäureanhydrid vereinigen kann. Letzteres soll dann für sich aufgefangen oder durch Vorlegen von gewöhnlicher Schwefelsäure auf rauchendes Vitriolöl benutzt werden. [Es ist zu vermuthen, daß die wirklich bestehenden Anhydridfabriken factisch nach einem ähnlichen Verfahren arbeiten; vgl. S. 595 unten.]

Die größte Schwierigkeit bei dem Winkler'schen und allen ihm ähnlichen, in Folge seiner Anregung ins Leben getretenen Darstellungsweisen von rauchender Schwefelsäure, resp. Anhydrid, ist das Material der dazu verwendeten Gefäße. Wallace schlägt in seinem oben berührten Patente dafür glasirte Graphitretorten vor. Die meisten, wenn nicht alle, wirklich arbeitenden Fabriken scheinen jedoch Platingefäße zu benutzen, welche freilich dabei nicht unbedeutend angegriffen werden (vgl. oben Scheurer-Kestner). In welchem Grade dies geschieht, das wird einmal von dem Arsen- und Salpetergehalt der Schwefelsäure abhängen (vgl. in Bezug auf ersteres Wagner's Jahresbericht 1877, 238), zum Theil auch von der speciellen Construction der Apparate, welche die Fabriken bisher streng geheim halten.

Achtzehntes Capitel.

Anderweitige Methoden der Schwefelsäuredarstellung.

Alle übrigen, in großer Zahl aufgetauchten Methoden zur Darstellung von Schwefelsäure können nur mit wenigen Worten besprochen werden, da keine einzige derselben je den mindesten technischen Erfolg gehabt hat, oder solchen zu haben verspricht. Für die Einzelnheiten muß auf die angezogenen Quellen verwiesen werden.

I. Oxydation der schwefligen Säure mit Beibehaltung der salpetrigen Säure, aber ohne Bleikammern.

a) Vorschläge zum Ersatze der Bleikammern durch Kammern aus Kautschuk, Guttapercha, Schiefer, „Zeiodelit“, Glas ꝛc. sind auf S. 239 erörtert worden.

b) Mac Dougal und Rawson (engl. Patent vom 21. Novbr. 1848) leiten SO_2 und Luft in einer Woulff'schen Flasche durch Salpetersäure, wobei Schwefelsäure und Untersalpetersäure entstehen; die letztere durchstreicht mit der überschüssigen Luft noch mehrere mit Wasser gefüllte Gefäße, wobei die Salpetersäure sich regenerirt.

c) Hunt (engl. Patent vom 16. August 1853; auszüglich Wagner's Jahresber. f. 1855, S. 50) leitet ein Gemisch von SO_2 und Luft durch einen mit Kokes oder Kieselsteinen gefüllten Thurm, in welchem Nitrose fortwährend niedertröpfelt. Dieses Princip war schon von Gay-Lussac vorgeschlagen worden, und wird im Glover-Thurm ausgeführt, soweit es practicabel ist, d. h. mit Benutzung der entweichenden Gase in Bleikammern.

d) Persoz (Technologiste XVII, 461; Dingl. Journ. CXXXIX, 427; Wagner's Jahresber. f. 1856, S. 54) führt SO_2 durch mit 4 bis 6 Vol. Wasser verdünnte und auf 100° erhitzte Salpetersäure, oder durch eine Mischung von Salpetersäure oder einem Nitrat mit Salzsäure, in einem verhältnißmäßig kleinen Gefäß von Glas oder Steinzeug, mit Vermehrung des Contactes durch ein Rührwerk. Die durch die Reduction der Salpetersäure erzeugten Gase steigen in den Condensationsthürmen auf, wo sie durch einen aufsteigenden Strom von Luft und einen herabfallenden Wasserstrahl zu Salpetersäure regenerirt werden. Die schweflige Säure dürfte sogar mit Kohlensäure, Stickstoff und anderen Gasen verdünnt sein. In der Theorie ist das Verfahren sicher gut; in der Praxis soll

es hauptsächlich an der Unmöglichkeit gescheitert sein, passende Gefäße zu construiren, welche den Säuren widerstehen können (?).

e) Verstraet's Röhrenapparat ist (Wagner's Jahresber. f. 1865, S. 226) schon früher besprochen worden. Der Jurybericht von 1851 behauptete, daß ähnliche Steinzeuggefäße, construirt von Fouché-Lepelletier, in der Fabrik zu Javel bei Paris fungirten, und daselbst ein Drittel der Jahresproduction von 3600 Tonnen Schwefelsäure darin gemacht würde, bei einem Drittel des Cubikinhaltes, und einem Achtel der Anlagekosten von Bleikammern. Diese Behauptung ist von Hofmann in seinem Report by the Juries 1862, p. 8 durch Originalcorrespondenzen als völlig irrig erwiesen worden.

f) Lardani's Apparat (Wagner's Jahresber. f. 1868, 169) ist ebenfalls schon früher beschrieben worden; er enthält kein wesentlich neues Princip.

g) Kuhlmann (engl. Patent, 11. Dec. 1850) hatte schon früher vorgeschlagen, eine Mischung von H_2S (aus Sodarückstand) und Luft durch Salpetersäure zu treiben, wodurch fast aller Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt werden sollte.

h) Petrie (engl. Patent, 11. Aug. 1860; Wagner's Jahresber. f. 1860, S. 154) wendet ein System von Steinzeugröhren, mit Kieseln gefüllt, an, durch welche ein Strom von Salpetersäure sich von der einen Seite, und ein solcher von SO_2 und Luft von der andern bewegt, wobei die Quantitäten der Materialien und die Construction des Apparates so eingerichtet sind, um Verlust an Salpetersäure zu vermeiden.

II. Methoden mit Umgehung der Salpetersäure.

i) Gossage (Patent vom 6. Octbr. 1857; Wagner's Jahresber. f. 1858, S. 95) verbrennt H_2S aus Sodarückstand, kühlt die Verbrennungsproducte ab, läßt sie in einem mit Wasser gespeisten Kokesthurme aufsteigen, läßt die dadurch erhaltene Lösung von SO_2 in einem anderen mit heißer Luft gespeisten Kokesthurme herabrinnen, wobei die SO_2 zum Theil schon in SO_4H_2 übergeht, und führt die übrige SO_2 in eine Bleikammer, wo sie wie gewöhnlich vollständig oxydirt wird. Nach Gossage's eigenem Geständniß an Hofmann (Report S. 9) ist das Verfahren nicht praktisch.

k) Petrie's Patent vom 1. Novbr. 1852 (Wagner's Jahresber. f. 1855, S. 52) beruht darauf, eine auf 300⁰ erhitzte Mischung von SO_2 und Luft in Thon oder emaillirten Eisenröhren mit Kieselfüllung oder fein vertheiltem Platin einem Wasserregen begegnen zu lassen.

l) Die Beobachtungen von Doebereiner, Phillips und Magnus, Blondeau &c. über Bildung von Schwefelsäure durch „Contactwirkung" sind schon früher (S. 596) erwähnt worden; ebenso diejenigen von Wöhler und Mahla (Ann. Chem. Pharm. LXXXI, 255) wonach eine Mischung von SO_2 und O nicht nur durch Platinschwamm, sondern auch durch Kupferoxyd, Eisenoxyd oder Chromoxyd schon bei niedriger Rothgluth in Schwefelsäure (-anhydrid) verwandelt wird; sie sprachen auch die Hoffnung aus, daß sich diese Reac-

tion in der Praxis werde verwirklichen lassen. Eine große Menge von Vorschlägen und Versuchen sind in ähnlicher Richtung gemacht worden, welche zum Theil im vorhergehenden Capitel erwähnt wurden. Dahin gehören zum Theil schon die Vorschläge von Gossage und Petrie (s. o.), dann diejenigen von Schmersahl und Bouck (Patent, 24. Januar 1855; Wagner's Jahresber. f. 1856, S. 58) und von Schneider (Dingl. Journ. CVI, 395; CVII, 362; CIX, 354). Sämmtliche Vorschläge dieser Art sind ebenso unfruchtbar geblieben, als die übrigen in diesem Capitel aufgezählten neuen Methoden, insofern sie darauf ausgehen, dem Bleikammerprocesse eine andere Darstellungsweise zu substituiren; damit ist nicht zu verwechseln, daß es C. A. Winkler gelungen ist, durch Benutzung der „Contact"-Reaction zum Schwefelsäureanhydrid zu gelangen, da er dabei immer von schon früher durch den Bleikammerproceß dargestellter englischer Schwefelsäure ausgeht (s. oben).

m) Hähner (Patent vom 28. März 1854; Wagner's Jahresber. f. 1855, S. 49) wendet Chlor bei Gegenwart von Wasserdämpfen zur Oxydation der SO_2 an. Dasselbe Verfahren ließ sich Macfarlane patentiren (Wagner's Jahresber. f. 1864 S. 153).

III. Schwefelsäure aus Sulfaten.

Wie schon S. 36 erwähnt, sind die neutralen Sulfate der Alkalien, alkalischen Erden und des Bleis in der Glühhitze überhaupt so gut wie ganz beständig; die sauren (primären) Sulfate der Alkalien gehen dabei zunächst in Pyrosulfate über ($2\,NaHSO_4 = Na_2S_2O_7 + H_2O$) und die letzteren spalten sich dann weiter in neutrale Sulfate und Schwefelsäureanhydrid. Dieses Verfahren kann jedoch aus naheliegenden Gründen nicht zur eigentlichen Schwefelsäurefabrikation, sondern nur zur Darstellung der rauchenden Schwefelsäure in Frage kommen, und ist davon bei dieser die Rede gewesen.

Auch die meisten anderen Sulfate eignen sich nicht zur Schwefelsäurefabrikation. Nur diejenigen, deren Metallradicale sehr schwach positive Eigenschaften haben, vor allem diejenigen, welche nach den Annahmen der neueren Chemie einen durch innere Bindung zweier vierwerthigen Atome entstehenden sechswerthigen Complex vorstellen, also wesentlich das Eisenoxyd und (in geringerem Grade) die Thonerde, sowie die sauren Sulfate anderer Radicale, entlassen die Schwefelsäure schon bei verhältnißmäßig niederer Temperatur und daher ganz oder größtentheils in unzersetztem Zustande; die übrigen Sulfate dagegen zersetzen sich erst bei viel höherer Temperatur, zerfallen dabei meist in Metalloxyd, schweflige Säure und Sauerstoff, und geben nur einen, meist kleinen, Theil Schwefelsäure als solche oder als Anhydrid ab. Wäre es auch anders, so würde ihr hoher Preis eine Benutzung derselben für die Schwefelsäurefabrikation unmöglich machen; sie werden ja meistens erst mit Hülfe von fertiger Schwefelsäure dargestellt. Selbst das billigste leichtest zersetzbare aller hier in Frage kommenden Sulfate, das Ferrisulfat (schwefelsaure Eisenoxyd) kann nur zur Darstellung der rauchenden Schwefelsäure, und auch dazu nur unter besonders günstigen Umständen, verwendet werden, wie schon oben gezeigt worden ist.

Es bleiben also nur noch die in der Natur als solche schon vorkommenden und weit verbreiteten Sulfate des Baryts und Kalks (Schwerspath und Gyps) übrig, von welchen auch der erstere bisher noch nie ernstlich herangezogen worden ist; dagegen ist dies mit dem Gyps vielfach der Fall gewesen.

Schwefelsäure aus Gyps.

Die enormen Mengen von Schwefelsäure, welche im Gyps in der Natur vorkommen und darin fast ganz werthlos sind, haben viele Vorschläge zu ihrer technischen Verwerthung angeregt, welche jedoch nie von irgend welchem Erfolge begleitet worden sind. Am wenigsten dürfte heutzutage Aussicht hierauf sein, wo so große Schätze von kupferhaltigen Pyriten aufgeschlossen worden sind, daß zunächst mit diesen an Billigkeit kein anderes Material concurriren kann.

1. Entwickelung von schwefliger Säure aus Gyps.

Tilghman (engl. Patent, 1. Febr. 1847) leitet Wasserdampf über glühenden Gyps; es soll CaO zurückbleiben und SO_2, O und etwas SO_3 entweichen.

Cary-Mantrand (Barreswil und Girard, Dict. de Chim. industrie I, 37; Knapp S. 362) setzt rothglühenden Gyps einem Strome trockener HCl aus (woher nehmen!); es entsteht $CaCl_2$, und SO_2, O und SO_3 entweichen.

O. Siemens (Dingl. Journ. CLXIX, 207; Wagner's Jahresber. f. 1863, S. 208) zersetzt ein geschmolzenes Gemenge von Gyps und Kochsalz durch Wasserdampf. Es bleibt basisches Schwefelcalcium nebst geringen Mengen von Na_2S, Na_2SO_3 und $Na_2S_2O_3$; als Gas entwickeln sich SO_2, HCl und H_2S; um letzteren zu entfernen, wird in die geschmolzene Masse zugleich CO_2 und Wasserdampf eingeleitet. Dieses Verfahren wird von H. L. Buff (Wagner's Jahresber. f. 1864, S. 170) in höchst abfälliger Weise kritisirt und gezeigt, daß die beobachtete Zersetzung eigentlich durch das glühende Eisen des Apparates hervorgerufen worden ist.

Kuenzi (Wagner's Jahresber. f. 1858, S. 95) schmilzt Gyps mit Quarz, Thon, Sand &c. zu einer leichtflüssigen Schlacke, wobei SO_2 und O entweichen.

O. Schott (Dingl. Journ. CCXXI, 442) glüht Natriumsulfat, Gyps und Kohle, um dabei als Rückstand eine Fritte für Glasfabrikation zu erhalten; die SO_2 mit den übrigen Gasen soll in einer Bleikammer in Schwefelsäure umgewandelt werden.

Martin (Bull. Soc. Chim. XXI, 47; Wagner's Jahresber. f. 1874, 273) will künstliches Schwefelmetall durch Schmelzen von 1700 Gyps, 1000 Eisenoxyd und 500 Kohle in einem Hohofen darstellen, und dieses statt natürlicher Sulfurete abrösten. Er wird dabei aber im besten Falle nur Monosulfuret erhalten, und zwar zu einem viel höheren Preise als den besten Pyrit.

2. Schwefelwasserstoff aus Gyps.

Cary-Mantrand (a. a. O.) zersetzt Gyps mit Kohle gemengt in der Glühhitze durch HClgas, wobei sich $CaCl_2$, CO, H_2S und S bilden.

Köhsel (Wagner's Jahresber. f. 1856, S. 57) zersetzt mit Kohle reducirten Gyps, also CaS, durch CO_2, verbrennt den entwickelten H_2S zu SO_2 und führt die letztere in Bleikammern.

3. Schwefelsäure direkt aus Gyps.

v. Seckendorff zersetzt Gyps mit Chlorblei bei 75° zu $CaCl_2$ und $PbSO_4$. Ein Gemenge dieses letzteren Salzes (5 Molekel) mit Salzsäure von 21° (4 Molekel) setzt sich bei 75° fast vollständig um in Chlorblei, das zu einer neuen Operation verwendet wird, und Schwefelsäure, welche man abgießt und concentrirt, mit Verdichtung der übergehenden Salzsäure. (Wagner's Jahresber. f. 1855, S. 54.)

Shanks hat dieses Verfahren für Seckendorff am 9. Octbr. 1854 in England patentirt (in Wagner's Jahresber. f. 1855, S. 54 irrthümlich für ein besonderes Verfahren genommen).

Margueritte zersetzt Bleiphosphat mit Salzsäure; dabei entsteht $PbCl_2$ und Phosphorsäure, welche, mit Gyps geglüht, sich in Calciumphosphat und Schwefelsäureanhydrid umsetzt. Das Calciumphosphat und das Chlorblei zusammen gekocht regeneriren Bleiphosphat, neben $CaCl_2$, welches werthlos ist, wodurch die Salzsäure immer verloren geht. (Wagner's Jahresber. f. 1855, S. 58; engl. Patent, 22. Dec. 1854.)

IV. Aus Bleisulfat.

Keller (Wagner's Jahresber. f. 1859, S. 138) zerlegt in Wasser zertheiltes Bleisulfat durch H_2S in Schwefelsäure und Schwefelblei; dieses letztere verwandelt er durch Rösten wieder in Bleisulfat. Es ist dies also eigentlich ein Vorschlag zur Verwerthung des Schwefelwasserstoffs.

V. Verwerthung des Schwefelwasserstoffs zur Schwefelsäurefabrikation.

Dahin gehören schon mehrere der oben angeführten Vorschläge (Kuhlmann's, Cary-Mantrand's, Köhsel's, Keller's ꝛc.).

Aber außerdem beruhen darauf auch fast sämmtliche Vorschläge, um künstliche Soda durch Schwefelnatrium hindurchgehend darzustellen, und mehrere

andere; sie werden im Zusammenhange damit besprochen werden, da sie nie als unabhängige Methoden der Schwefelsäurefabrikation auftreten, und sei hier nur so viel bemerkt, daß sie sämmtlich nicht zum Ziele geführt haben, indem die direkte Verbrennung des Schwefelwasserstoffs ein zu armes Gasgemenge liefert.

VI. Schwefelsäure durch chlorirende Röstung von Pyriten.

Kenyon und Swindells (engl. Patent, 21. Mai 1872) wollen Chlornatrium oder Chlorkalium mit Pyrit oder Kupferkies rösten, und die Röstgase in hohen Thürmen mit Salpetersäure oder Chromsäure (!) behandeln, um die schweflige Säure in Schwefelsäure überzuführen, und zugleich das Chlor abzuscheiden. Wagner (Jahresber. f. 1874, S. 272) macht mit Recht darauf aufmerksam, daß bei diesem Processe ja die Schwefelsäure als Alkalisulfat im Rückstande bleiben wird.

VII. Schwefelsäure durch Elektricität.

Reynoso läßt sich 1875 ein Patent darauf geben (Dingl. Journ. CCXIX, 472), durch ein comprimirtes, auf sehr niedriger Temperatur gehaltenes Gemisch von schwefliger Säure und atmosphärischer Luft elektrische Funken durchschlagen zu lassen. Die Bildung von SO_3 aus einem Gemenge von 2 Vol. SO_2 und 1 Vol. O durch Elektricität ist von H. Buff und A. W. Hofmann (Ann. Pharm. 113, 129) im Jahre 1860 zuerst beobachtet worden; Deville (Bull. Soc. Chim. [2] 3, 366; Liebig Jahresber. 1865, 59) hat beobachtet, daß man bei Gegenwart von Vitriolöl, welche die SO_3 absorbirt, das ganze Gasgemenge auf diese Weise zu SO_3 vereinigen kann.

Neunzehntes Capitel.

Anwendungen der Schwefelsäure und Statistik.

Die hauptsächlichsten Anwendungen der Schwefelsäure sind folgende

I. Im mehr oder weniger verdünnten Zustande (60° B. und darunter stark). Vor allem zur Darstellung von Glaubersalz (Natriumsulfat), und Salzsäure und dadurch mittelbar von Soda, Chlorkalk, Seife, Glas und unzähligen anderen Produkten. Ferner von Superphosphat und anderen künstlichen Düng-

mitteln. (Nach einer Schätzung von R. A. Smith, in Dingl. Journ. CCXXIV, 98, wären in England im Jahre 1876 verbraucht worden 160000 Ton Schwefel für Soda und 100000 für Dünger, beide als Pyrit.) Diese beiden Anwendungen dürften wohl wenigstens $^9/_{10}$ aller producirten Schwefelsäure consumiren. Weitere Anwendungen sind: zur Darstellung der schwefligen Säure, Salpetersäure, Stearinsäure, Phosphorsäure, Flußsäure, Borsäure, Kohlensäure, Chromsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Essigsäure; des Phosphors, Jods, Broms; der Sulfate von Kalium, Ammoniak, Baryt (Blanc fixe), Kalk, (als „Annaline“ oder „Pearl Hardening“), namentlich auch zur Abscheidung von Baryt oder Kalk als Sulfate bei chemischen Processen; Magnesium, Thonerde, Eisen, Zink, Kupfer, Quecksilber (als Durchgangsstadium für Calomel und Sublimat); der Metallurgie des Kupfers, Kobalts, Nickels, Platins, Silbers; zur Reinigung (Beizen) der Eisenbleche für Verzinnungen, Verzinkung derselben, zu der des Kupfers, Silbers &c. Zur Fabrikation des Kaliumbichromates, zur Betreibung galvanischer Elemente, also in der Telegraphie, der galvanischen Vergoldung, Versilberung &c.; zur Fabrikation des gewöhnlichen Aethers und der künstlichen Aetherarten; zur Fabrikation des Garancins; zur Darstellung und Reinigung vieler organischer Farbstoffe, namentlich des oxydirenden Gemisches von Kaliumbichromat und Schwefelsäure; zur Darstellung von Pergamentpapier; zur Reinigung mancher Mineralöle; zuweilen zu derjenigen des Leuchtgases; zur Fabrikation des Stärkesyrups und Stärkezuckers; zur Saccharification des Getreides; zur Neutralisation der alkalischen Reaction von zur Gährung bestimmten Flüssigkeiten (Melasse, Preßhefenfabrikation); von Kohlensäure für moussirende Getränke; zur Vorbereitung des Talgs zum Ausschmelzen; zur Gewinnung von fetten Säuren aus Seifenwässern; zur Zerstörung der Pflanzenfasern in gemischten Lumpen; zum Entkletten der Wolle; ganz allgemein in der Färberei, dem Zeugdruck, der Gerberei; als chemisches Reagens in unzähligen Fällen; in der Medicin gegen Bleivergiftungen und in vielen anderen Fällen.

II. Im concentrirten Zustande (käufliche 66° Säure) zur Darstellung der fetten Säuren durch Destillation, zur Reinigung des Rüböls; zur Fabrikation von Pyroxylin (Collodion), Pikrinsäure, Nitrobenzol und anderer Nitrokörper und Salpetersäureester; zur Reinigung des Benzols, des Petroleums, Paraffinöls und anderer Mineralöle; zur Darstellung von Sauerstoff nach Deville und Debray; zu derjenigen aus Braunstein; zum Austrocknen der Luft, namentlich für Laboratoriumszwecke; aber auch zum Trocknen von Chlorgas in Deacon's Proceß (hierzu kann man auch 60° Säure verwenden); im Allgemeinen als wasserentziehendes Mittel.

III. Im concentrirten Zustande (als „wirkliche“ 66° und 67° Säure) zur Affinirung des Goldes und Silbers, Entsilberung des Kupfers &c.; zur Fabrikation von Sulfosäuren organischer Körper, Auflösen des Indigos; zur Darstellung vieler Nitrokörper und Salpetersäureester; namentlich wird sie für Nitroglycerinfabrikation stets so stark als möglich verlangt.

IV. Als rauchendes Vitriolöl. Zur Auflösung von Indigo; zur Fabrikation verschiedener organischer Sulfosäuren, für Alizarin, Resorcin &c.); zur Reinigung von Ozokerit; zur Darstellung von Stiefelwichse.

Preußen producirte nach Wagner's Jahresber. f. 1876, 329 im Jahre 1874 an „metallurgischer" Schwefelsäure (d. h. aller aus Pyriten ꝛc., nicht aus Rohschwefel, fabricirten) in den Provinzen

Preußen	1463,6	Tonnen
Pommern	250,0	„
Posen	567,8	„
Schlesien	17775,8	„
Sachsen	9347,8	„
Hannover	10751,7	„
Westfalen	700,0	„
Hessen-Nassau	900,0	„
	41756,7	Tonnen.

Die sämmtliche Schwefelsäureproduction Preußens (wohl exclusive der für Soda gebrauchten) belief sich (Zeitschr. f. d. chem. Großgewerbe I, 70) im Jahre 1875 auf 69 985 Tonnen engl. Schwefelsäure, in 19 Werken mit 836 Arbeitern, und mit einem Werthe von 5 437 206 Mark. Ein Zehntel des Rohstoffs bestand aus metallurgischen Zwischenproducten.

Die ganze Schwefelsäureproduction belief sich (nach Post, Grundriß der chem. Technol., 291) im Jahre 1875 auf 882 500 Tonnen (66° B.); davon lieferte Großbritannien $^5/_8$, Frankreich etwa $^1/_6$, das deutsche Reich $^1/_8$, Oesterreich-Ungarn $^1/_{20}$, Belgien $^1/_{30}$. (Nordamerika ist hier nicht erwähnt, obwohl es sehr viel Schwefelsäure producirt.)

Nach Roscoe und Schorlemmer (Lehrb. d. Chemie 1877, I, 266) beläuft sich die Production Großbritanniens allein auf mehr als 16 Mill. Kilo wöchentlich (= 832 000 Tonnen jährlich); jedenfalls inclusive der für Sodafabrikation und Dünger gebrauchten.

Berichtigung und Nachtrag zur Theorie des Differential-Anemometers.

(S. 312 ff.)

Es haben sich in die theoretische Auseinandersetzung über das Fletcher'sche Anemometer einige Druckfehler eingeschlichen, welche hierdurch verbessert werden. Die Constanten 25,31 (S. 312 Z. 6 v. unten), 46,92 (S. 312 Z. 16 v. oben) und 28,55 (S. 312 Z. 1, 4, 6 und 11 v. unten; S. 312 Z. 9, 13 und 15 v. oben und S. 316 Z. 2 v. oben) müssen stets außerhalb des Wurzelzeichens stehen, also nach gewöhnlicher deutscher Schreibweise vor demselben, z. B. $28{,}55\sqrt{p}$. Auf S. 313 Z. 18 v. oben muß es heißen $\frac{v^2}{2202}$ $\left(\text{statt } \frac{v^2}{0{,}2202}\right)$.

Auf S. 319 muß es heißen

$$t^c = \frac{(t^f - 32) \times 5}{9} \text{ (nicht 4).}$$

Ferner sei zu S. 313 und 316 bemerkt, daß die Constante 28,55 auch direkt auf Geschwindigkeit in Metern per Secunde und Ablesungen in Millimetern umgerechnet werden kann (nach der Formel: $\frac{0{,}3048}{\sqrt{25{,}4}} \times 28{,}55$), und dann die Größe 1,727 angiebt, so daß die Formel die Gestalt $v' = 1{,}727\sqrt{p'}$ annimmt, wenn v' die Geschwindigkeit in Metern per Secunde und p' die Ablesungen in Millimetern bedeutet.

Berichtigung zu Seite 602.

Der Absatz 1 ist so zu fassen:

Ganz kurz vor Publikation des (schon lange vorher ausgearbeiteten) Winkler'schen Verfahrens, im 2. Octoberheft von Dingler's Journal für 1875, hatten Squire und Messel in London ein englisches Patent genommen (am 18. Sept. 1875), welches ein ähnliches Verfahren, allerdings nur mit platinirtem Bimsstein, nicht Asbest, vorschreibt. Dieses Verfahren beschrieben sie in einer Sitzung der englischen Chemischen Gesellschaft am 20. April 1876; aber man kennt von dem Vortrage nur ein kurzes Resumé in den Chemical News XXXIII, p. 177 (in welchem Winkler's Name gar nicht erwähnt ist), da die Abhandlung selbst in dem Journal der chemischen Gesellschaft nicht, wie sonst gewöhnlich, abgedruckt worden ist. Keinesfalls wird man anstehen, Winkler das volle Verdienst der Erfindung zuzuschreiben, welche er in seltener Uneigennützigkeit nicht einmal durch ein Patent geschützt, sondern zum Gemeingut der chemischen Technik gemacht hat.

Lunge, Georg,

Handbuch der Soda-Industrie und ihrer Nebenzweige für Theorie und Praxis
in 2 Banden

Bd.: 1

(1879)